

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP04/14253



REC'D 03 FEB 2005

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 103 60 059.0

Anmeldetag: 19. Dezember 2003

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH, 50389 Wesseling/DE;
Universität Heidelberg, 69117 Heidelberg/DE.

Erstanmelder: Basell Polyolefine GmbH,
50389 Wesseling/DE

Bezeichnung: Monocyclopentadienylkomplexe

IPC: C 07 F, C 08 F

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 26. August 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurks

**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Monocyclopentadienylkomplexe

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Monocyclopentadienylkomplexe, in welchen das Cyclopentadienyl-System durch mindestens einen verbrückten Donor substituiert ist, wobei die Brücke mindestens ein Atom der Gruppe 14 des Periodensystems und mindestens ein Atom der Gruppen 15 oder 16 des Periodensystems enthält und ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens einen der Monocyclopentadienylkomplexe, sowie Verfahren zu deren Herstellung.

10

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung des Katalysatorsystems zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen und ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Gegenwart des Katalysatorsystems und damit erhältliche Polymere.

15

Viele der Katalysatoren, die zur Polymerisation von α -Olefinen eingesetzt werden, basieren auf immobilisierten Chromoxiden (siehe z. B. Kirk-Othmer, „Encyclopedia of Chemical Technology“, 1981, Vol.16, S. 402). Diese ergeben i. a. Ethylenhomo- und Copolymere mit hohen Molekulargewichten, sind jedoch relativ unempfindlich gegenüber Wasserstoff und erlauben somit keine einfache Kontrolle des Molekulargewichts. Demgegenüber läßt sich durch Verwendung von Bis(cyclopentadienyl)- (US 3,709,853), Bis(indenyl)- oder Bis(fluorenyl)chrom (US 4,015,059), das auf einem anorganischen, oxidischen Träger aufgebracht ist, das Molekulargewicht von Polyethylen durch Zugabe von Wasserstoff einfach steuern.

25 Wie bei den Ziegler-Natta-Systemen, ist man auch bei den Chromverbindungen seit kurzem auf der Suche nach Katalysatorsystemen mit einem einheitlich definierten, aktiven Zentrum, sogenannten Single-Site-Katalysatoren. Durch gezielte Variation des Ligandgerüsts sollen Aktivität, Copolymerisationsverhalten des Katalysators und die Eigenschaften der so erhaltenen Polymeren einfach verändert werden können.

30

Die DE 197 10615 beschreibt Donorligand-substituierten Monocyclopentadienylchrom-Verbindungen mit denen Ethen und auch Propen polymerisiert werden kann. Der Donor ist hierin aus der 15. Gruppe und neutral. Der Donor ist über ein $(ZR_2)_n$ -Fragment an den Cyclopentadienylring gebunden, wobei R ein Wasserstoff, Alkyl oder Aryl, Z ein Atom der 14. Gruppe und $n \geq 1$ ist. In DE 196 30 580 werden spezifisch $Z = \text{Kohlenstoff}$ in Kombination mit einem Aminodonor beansprucht.

35

In WO 96/13529 werden reduzierte Übergangsmetallkomplexe der Gruppen 4 bis 6 des Periodensystems mit mehrzähligen monoanionischen Liganden beschrieben. Hierzu gehören auch Cyclo-

40

pentadienylliganden, die eine Donorfunktion enthalten. Die Beispiele beschränken sich auf Titanverbindungen.

In der WO01/12641 sind Monocyclopentadienylkomplexe von Chrom, Molybdän und Wolfram beschrieben, welche insbesondere Chinolyl- oder Pyridyl-Donoren tragen, welche entweder direkt oder über eine C₁- oder Si-Brücke an das Cyclopentadienylsystem gebunden sind.

In der WO 01/92346 sind Cyclopentadienylkomplexe der Gruppen 4-6 des Periodensystems der Elemente offenbart, worin an das Cyclopentadienylsystem eine Dihydrocarbyl-Y-Gruppe gebunden ist, worin Y ein Element der Gruppe 14 des Periodensystems der Elemente ist, welche bestimmte Lewisbasen trägt.

Die oben genannten Katalysatorsysteme sind bezüglich ihrer Aktivitäten noch nicht optimiert. Darüber hinaus sind die entstehenden Polymere und Copolymere meist sehr hochmolekular.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde weitere Übergangsmetallkomplexe auf der Basis von Cyclopentadienylliganden mit einem verbrückten Donor zu finden, die für die Polymerisation von Olefinen geeignet sind, welche sich in hohen Ausbeuten und in einfacher Weise darstellbar sind.

Demgemäß wurden Monocyclopentadienylkomplexe gefunden, die folgendes Strukturmerkmal der allgemeinen Formel $\text{Cp}-(\text{Z-A})_m\text{M}^{\text{A}}$ (I) enthalten, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

Cp ein Cyclopentadienyl-System,

A ein neutraler Donor, welcher mindestens ein Atom der Gruppen 15 oder 16 des Periodensystems enthält,

Z eine Verknüpfung zwischen A und Cp enthaltend mindestens ein Atom der Gruppe 14 des Periodensystems und mindestens ein Atom der Gruppen 15 oder 16 des Periodensystems

M^{A} Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, sowie Elemente der 3. Gruppe des Periodensystems und der Lanthaniden und

m 1, 2 oder 3.

Weiterhin wurde ein Katalysatorsystem enthaltend die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe, die Verwendung der Monocyclopentadienylkomplexe oder des Katalysatorsystems zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen und ein Verfahren zur Herstel-

lung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Gegenwart des Monocyclopentadienylkomplexes oder des Katalysatorsystems und daraus erhältliche Polymere gefunden. Des weiteren wurde ein Verfahren und Zwischenprodukte in diesem Verfahren gefunden.

5

Die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe enthalten das Strukturelement der allgemeinen Formel $\text{Cp}-(\text{Z-A})_m\text{M}^{\text{A}}$ (I), wobei die Variablen die obige Bedeutung besitzen. An das Metallatom M^{A} können daher durchaus noch weitere Liganden gebunden sein. Die Anzahl weiterer Liganden hängt beispielsweise von der Oxidationsstufe des Metallatoms ab. Als Liganden kommen nicht weitere Cyclopentadienyl-Systeme in Frage. Geeignet sind mono- und dianionische Liganden wie sie beispielsweise für X beschrieben sind. Zusätzlich können auch noch Lewisbasen wie beispielsweise Amine, Ether, Ketone, Aldehyde, Ester, Sulfide oder Phosphine an das Metallzentrum M gebunden sein. Die Monocyclopentadienylkomplexe können monomer, dimer oder oligomer sein. Bevorzugte liegen die Monocyclopentadienylkomplexe in monomerer Form vor.

15

M^{A} ist ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram. Die Oxidationsstufe der Übergangsmetalle M^{A} in katalytisch aktiven Komplexen, sind dem Fachmann zumeist bekannt. Chrom, Molybdän und Wolfram liegen sehr wahrscheinlich in der Oxidationsstufe +3 vor, Titan, Zirkon, Hafnium und Vanadium in der Oxidationsstufe 4, wobei Titan und Vanadium auch in der Oxidationsstufe 3 vorliegen können. Es können jedoch auch Komplexe eingesetzt werden, deren Oxidationsstufe nicht der des aktiven Katalysators entspricht. Solche Komplexe können dann durch geeignete Aktivatoren entsprechend reduziert oder oxidiert werden. Bevorzugt ist M^{A} Titan, Vanadium, Chrom, Molybdän und Wolfram. Besonders bevorzugt ist Chrom in den Oxidationsstufen 2, 3 und 4, insbesondere 3.

20

25

m kann 1, 2 oder 3 sein, d.h. 1, 2 oder 3 Gruppen -Z-A können an Cp gebunden sein, wobei bei Anwesenheit von 2 oder 3 Y-Gruppen, diese gleich oder verschieden sein können. Bevorzugt ist nur eine Gruppe -Z-A an Cp gebunden ($m = 1$).

30

Der neutrale Donor A ist ein Element der 15. oder 16. Gruppe des Periodensystems enthaltende neutrale funktionelle Gruppe oder ein Carben, z.B. Amin, Imin, Carboxamid, Carbonsäureester, Keton (Oxo), Ether, Thioketon, Phosphin, Phosphit, Phinoxid, Sulfonyl, Sulfonamid, Carbene wie N-substituierte Imidazol-2-yliden oder unsubstituierte, substituierte oder kondensierte, partiell ungesättigte heterocyclische oder heteroaromatische Ringsysteme. Der Donor A kann an das Übergangsmetall M^{A} inter- oder intramolekular gebunden oder nicht gebunden sein. Bevorzugt ist der Donor A intramolekular an das Metallzentrum M^{A} gebunden. Insbesondere sind Die Monocyclopentadienylkomplexe enthalten das Strukturelement der allgemeinen Formel $\text{Cp}-\text{Z-A-M}^{\text{A}}$ bevorzugt.

35

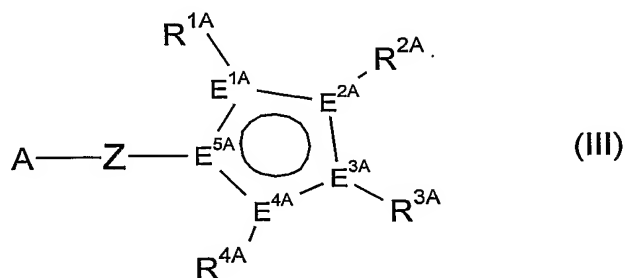
40

Z ist eine Verknüpfung zwischen A und Cp enthaltend mindestens ein Atom der Gruppe 14 des Periodensystems, insbesondere Kohlenstoff oder Silizium und mindestens ein Atom der Gruppen 15 oder 16 des Periodensystems, insbesondere Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Phosphor. Dabei sind mindestens ein Atom der Gruppe 14 des Periodensystems, und mindestens ein Atom der Gruppen 15 oder 16 des Periodensystems, Bestandteil der direkten Verknüpfung von A und Cp. Diese direkte Verknüpfung –Atom(Gruppe 14)–Atom(Gruppe 15 oder 16)– ist dabei ein Mindestbestandteil von Z. Dabei kann Z über das Atom der Gruppe 14 oder der Gruppe 15 oder der Gruppe 16 des Periodensystems an Cp gebunden sein. Bevorzugt ist Z über das Atom der Gruppe 14 an Cp gebunden.

Cp ist ein Cyclopentadienyl-System, welches beliebig substituiert und/oder mit ein oder mehreren aromatischen, aliphatischen, heterocyclischen oder auch heteroaromatischen Ringen kondensiert sein kann, wobei 1, 2 oder 3 Substituenten, bevorzugt 1 Substituent von der Gruppe –Z-A gebildet wird und/oder 1, 2 oder 3 Substituenten, bevorzugt 1 Substituent von der Gruppe –Z-A substituiert wird und/oder der aromatische, aliphatische, heterocyclische oder heteroaromatische kondensierte Ring 1, 2 oder 3 Substituenten, bevorzugt 1 Substituenten –Z-A trägt. Das Cyclopentadienyl-Grundgerüst selbst ist ein C_5 -Ringsystem mit 6 π -Elektronen, wobei eines der Kohlenstoffatome auch durch Stickstoff oder Phosphor, bevorzugt Phosphor ersetzt sein kann. Bevorzugt werden C_5 -Ringsysteme ohne Ersatz durch ein Heteroatom verwendet. An dieses Cyclopentadienyl-Grundgerüst kann beispielsweise ein Heteroaromat, welcher mindestens ein Atom der Gruppe N, P, O oder S enthält oder ein Aromat ankondensiert sein. Ankondensiert bedeutet hierin, dass der Heterocyclus und das Cyclopentadienyl-Grundgerüst zwei Atome, bevorzugt Kohlenstoffatome gemeinsam haben. Das Cyclopentadienylsystem ist an M^A gebunden.

Besonders gut geeignet sind Monocyclopentadienylkomplexe, der allgemeinen Formel $Cp-Z-A-M^A$ (II), worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

$Cp-Z-A$



worin die Variablen folgende Bedeutung besitzen:

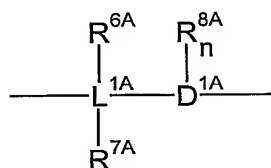
$E^{1A}-E^{5A}$ Kohlenstoff oder maximal ein E^{1A} bis E^{5A} Phosphor,

$R^{1A}-R^{4A}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{22} -Alkyl, C_2-C_{22} -Alkenyl, C_6-C_{22} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR^{5A}_2 ,

$N(\text{SiR}^{5A})_2$, OR^{5A} , OSiR^{5A}_3 , SiR^{5A}_3 , BR^{5A}_2 , wobei die organischen Reste R^{1A} - R^{4A} auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste R^{1A} - R^{4A} auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste R^{1A} - R^{4A} zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält,

R^{5A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei geminale Reste R^{5A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

Z eine divalente Brücke zwischen A und Cp ist, ausgewählt aus der folgenden Gruppe



wobei

L^{1A} unabhängig voneinander Kohlenstoff, Silizium oder Germanium, insbesondere Silizium bedeutet,

D^{1A} ein Atom der Gruppe 15 oder 16 des Periodensystems, insbesondere Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Phosphor bedeutet,

n gleich 0 ist, wenn D^{1A} ein Atom der Gruppe 16 ist und gleich 1 ist, wenn D^{1A} ein Atom der Gruppe 15 ist,

R^{6A} - R^{8A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{9A}_3 bedeutet, wobei die organischen Reste R^{6A} - R^{8A} auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste R^{6A} - R^{8A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

R^{9A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest C_1 - C_{10} -Alkoxy oder C_6 - C_{10} -Aryloxy bedeutet und je zwei Reste R^{9A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, und

A eine neutrale Donorgruppe enthaltend ein oder mehrere Atome der Gruppe 15 und/oder 16 des Periodensystems der Elemente oder ein Carben, bevorzugt ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem und

5 M^A ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Titan in der Oxidationsstufe 3, Vanadium, Chrom, Molybdän und Wolfram.

In bevorzugten Cyclopentadienylsystemen Cp sind alle E^{1A} bis E^{5A} Kohlenstoff.

- 10 Durch die Variation der Substituenten R^{1A}-R^{4A}, kann Einfluss auf das Polymerisationsverhalten der Metallkomplexe genommen werden. Durch die Zahl und Art der Substituenten kann die Zugänglichkeit des Metallatoms M^A für die zu polymerisierenden Olefine beeinflusst werden. So ist es möglich die Aktivität und Selektivität des Katalysators hinsichtlich verschiedener Monomere, insbesondere sterisch anspruchsvoller Monomere, zu modifizieren. Da die Substituenten auch
- 15 auf die Geschwindigkeit von Abbruchreaktionen der wachsenden Polymerkette Einfluß nehmen können, läßt sich hierdurch auch das Molekulargewicht der entstehenden Polymere verändern. Die chemische Struktur der Substituenten R^{1A} bis R^{4A} kann daher in weiten Bereichen variiert werden, um die gewünschten Ergebnisse zu erzielen und ein maßgeschneidertes Katalysatorsystem zu erhalten. Als C-organische Substituenten R^{1A}-R^{4A} kommen beispielsweise folgende in
- 20 Betracht: Wasserstoff, C₁-C₂₂-Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe und/oder C₆-C₁₀-Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan,
- 25 C₂-C₂₂-Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C₆-C₂₂-Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-,
- 30 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch zwei der R^{1A} bis R^{4A} zu einem 5-, 6- oder 7-gliedrigen Ring verbunden sein können und/oder zwei der vicinale Reste R^{1A}-R^{4A} zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus verbunden sein können, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O
- 35 oder S enthält und/oder die organischen Reste R^{1A}-R^{4A} auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Des weiteren kann R^{1A}-R^{4A} Amio NR^{5A}₂, bzw. N(SiR^{5A}₃)₂, Alkoxy oder Aryloxy OR^{5A} sein, wie beispielsweise Dimethylamio, N-Pyrolidinyl, Picolinyl, Methoxy, Ethoxy oder Isopropoxy. Als Si-organische Substituenten SiR^{5A}₃ kommen für R^{5A} die gleichen C-organischen Reste, wie oben für R^{1A}-R^{4A} näher ausgeführt, wobei gegebenenfalls
- 40 auch zwei R^{5A} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, in Betracht, wie z.B.

Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Tritert.butylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl. Diese $\text{SiR}^{5\text{A}}_3$ Reste können auch über einen Sauerstoff oder Stickstoff an das Cyclopentadienyl-Grundgerüst gebunden sein, wie beispielsweise Trimethylsilyloxy, Triethylsilyloxy, Butyldimethylsilyloxy, Tributylsilyloxy oder Tritert.butylsilyloxy. Bevorzugt Reste $\text{R}^{1\text{A}}\text{-R}^{4\text{A}}$ sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Vinyl, Allyl, Benzyl, Phenyl, ortho Dialkyl- oder Dichlorosubstituierte Phenyle, Trialkyl- oder Trichlorosubstituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl. Als Si-organische Substituenten kommen besonders Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest in Betracht, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen.

Zwei vicinale Reste $\text{R}^{1\text{A}}\text{-R}^{4\text{A}}$ können jeweils mit den sie tragenden $\text{E}^{1\text{A}}\text{-E}^{5\text{A}}$, einen Heterocyclus, bevorzugt Heteroaromaten bilden, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff und/oder Schwefel, besonders bevorzugt Stickstoff und/oder Schwefel enthält, wobei die im Heterocyclus, bzw. Heteroaromaten enthaltenen $\text{E}^{1\text{A}}\text{-E}^{5\text{A}}$ bevorzugt Kohlenstoffe sind. Bevorzugt sind Heterocyclen und Heteroaromaten mit einer Ringgrösse von 5 oder 6 Ringatomen. Beispiele für 5-Ring Heterocyclen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, sind 1,2-Dihydrofuran, Furan, Thiophen, Pyrrol, Isoxazol, 3-Isotiazol, Pyrazol, Oxazol, Thiazol, Imidazol, 1,2,4-Oxadiazol, 1,2,5-Oxadiazol, 1,3,4-Oxadiazol, 1,2,3-Triazol oder 1,2,4-Triazol. Beispiele für 6-gliedrige Heteroarylgruppen, welche ein bis vier Stickstoffatome und/oder ein Phosphoratom enthalten können, sind Pyridin, Phosphabenzol, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, 1,3,5-Triazin, 1,2,4-Triazin oder 1,2,3-Triazin. Die 5-Ring und 6-Ring Heterocyclen können hierbei auch durch $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkyl, $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-10 C-Atomen im Arylrest, Trialkylsilyl oder Halogenen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Dialkylamid, Alkylarylamid, Diarylamid, Alkoxy oder Aryloxy substituiert oder mit ein oder mehreren Aromaten oder Heteroaromaten kondensiert sein. Beispiele für benzokondensierte 5-gliedrige Heteroarylgruppen sind Indol, Indazol, Benzofuran, Benzothiophen, Benzothiazol, Benzoxazol oder Benimidazol. Beispiele für benzokondensierte 6-gliedrige Heteroarylgruppen sind Chroman, Benzopyran, Chinolin, Isochinolin, Cinnolin, Phthalazin, Chinazolin, Chinoxalin, 1,10-Phenanthrolin oder Chinolizin. Bezeichnung und Nummerierung der Heterocyclen wurde aus Lettau, Chemie der Heterocyclen, 1. Auflage, VEB, Weinheim 1979 entnommen. Die Heterocyclen/Heteroaromaten sind mit dem Cyclopentadienyl-Grundgerüst bevorzugt über eine C-C-Doppelbindung des Heterocyclus/Heteroaromaten kondensiert. Heterocyclen/Heteroaromaten mit einem Heteroatom sind bevorzugt 2,3- oder b- anneliert.

Cyclopentadienylsysteme Cp mit einem kondensierten Heterocyclus sind beispielsweise Thiapentalen, 2-Methylthiapentalen, 2-Ethylthiapentalen, 2-Isopropylthiapentalen, 2-n-Butylthiapentalen, 2-tert.-Butylthiapentalen, 2-Trimethylsilylthiapentalen, 2-Phenylthiapentalen, 2-Naphthylthiapentalen, 3-Methylthiopentalen, 4-Phenyl-2,6-dimethyl-1-thiopentalen, 4-Phenyl-2,6-diethyl-1-thiopentalen, 4-Phenyl-2,6-diisopropyl-1-thiopentalen, 4-Phenyl-2,6-di-n-butyl-1-thiopentalen, 4-

Phenyl-2,6-di-trimethylsilyl-1-thiopentalen, Azapentalen, 2-Methylazapentalen, 2-Ethylazapentalen, 2-Isopropylazapentalen, 2-n-Butylazapentalen, 2-Trimethylsilylazapentalen, 2-Phenylazapentalen, 2-Naphthylazapentalen, 1-Phenyl-2,5-dimethyl-1-azapentalen, 1-Phenyl-2,5-diethyl-1-azapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-n-butyl-1-azapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-tert.-butyl-1-azapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-trimethylsilyl-1-azapentalen, 1-tert. Butyl-2,5-dimethyl-1-azapentalen, Oxapentalen, Phosphapentalen, 1-Phenyl-2,5-dimethyl-1-phosphapentalen, 1-Phenyl-2,5-diethyl-1-phosphapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-n-butyl-1-phosphapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-tert.-butyl-1-phosphapentalen, 1-Phenyl-2,5-di-trimethylsilyl-1-phosphapentalen, 1-Methyl-2,5-dimethyl-1-phosphapentalen, 1-tert. Butyl-2,5-dimethyl-1-phosphapentalen, 7-Cyclopenta[1,2]thiophen[3,4]cyclopentadiene oder 7-Cyclopenta[1,2]pyrrol[3,4]cyclopentadiene.

In weiteren bevorzugten Cyclopentadienylsystemen Cp bilden vier der Reste R^{1A} - R^{4A} , also zweimal je zwei vicinale Reste zusammen, zwei Heterocyclen, insbesondere Heteroaraomaten aus. Die heterocyclischen Systeme sind gleich wie weiter oben näher ausgeführt. Cyclopentadienylsysteme Cp mit zwei kondensierten Heterocyclen sind beispielsweise 7-Cyclopentadithiophen, 7-Cyclopentadipyrrol oder 7-Cyclopentadiphosphol.

Die Synthese derartiger Cyclopentadienylsysteme mit ankondensiertem Heterocyclus ist beispielsweise in der Eingangs erwähnten WO 98/22486 beschrieben. In "metalorganic catalysts for synthesis and polymerisation", Springer Verlag 1999, sind von Ewen et al., S.150 ff weitere Synthesen dieser Cyclopentadienylsysteme beschrieben.

Besonders bevorzugte Substituenten R^{1A} - R^{4A} sind die weiter oben beschriebenen C-organischen Substituenten und die C-organischen Substituenten, welche ein cyclisches kondensiertes Ringsystem bilden, also zusammen mit dem E^{1A} - E^{5A} -, bevorzugt zusammen mit einem C_5 -Cyclopentadienyl-Grundgerüst z.B. ein unsubstituiertes oder substituiertes Indenyl-, Benzindenyl-, Phenantrenyl- oder Tetrahydroindenylsystem bilden.

Beispiele für derartige Cyclopentadienylsysteme (ohne die Gruppe -Z-A-, diese sitzt hierbei bevorzugt in der 1-Position) sind 3-Methylcyclopentadienyl, 3-Ethylcyclopentadienyl, 3-Isopropylcyclopentadienyl, 3-tert. Butylcyclopentadienyl, Di-, wie z.B. Tetrahydroindenyl, 2,4-Dimethylcyclopentadienyl oder 3-Methyl-5-tert. Butylcyclopentadienyl, Tri-, wie z.B. 2,3,5-Trimethylcyclopentadienyl oder Tetraalkylcyclopentadienyl wie z.B. 2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadienyl, sowie Indenyl, 2-Methylindenyl, 2-Ethylindenyl, 2-Isopropylindenyl, 3-Methylindenyl, Benzindenyl oder 2-Methylbenzindenyl. Das kondensierte Ringsystem kann dabei weitere C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR^{5A}_2 , $N(SiR^{5A}_3)_2$, OR^{5A} , $OSiR^{5A}_3$ oder SiR^{5A}_3 tragen, wie z.B. 4-Methylindenyl, 4-Ethylindenyl, 4-Isopropylindenyl, 5-Methylindenyl, 4-Phenylindenyl, 5-Methyl-4-phenylindenyl, 2-Methyl-4-phenylindenyl oder 4-Naphthylindenyl.

Wie auch bei den Metallocenen können die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe chiral sein. So kann einerseits einer der Substituenten R^{1A} - R^{4A} des Cyclopentadienyl-Grundgerüsts ein oder mehrere chirale Zentren besitzen, oder aber das Cyclopentadienylsystem Cp selbst kann enantiotop sein, so daß erst durch dessen Bindung an das Übergangsmetall M die Chiralität induziert wird (zum Formalismus der Chiralität bei Cyclopentadienylverbindungen siehe R. Halterman, Chem. Rev. 92, (1992), 965-994).

Die Verbrückung Z zwischen dem Cyclopentadienylsystem Cp und dem neutralen Donor A ist eine organische divalente Verbrückung, bevorzugt bestehend aus Kohlenstoff- oder Silizium und Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Phosphor enthaltenden Brückengliedern. Durch eine Änderung der Verknüpfungslänge zwischen dem Cyclopentadienylsystem und A kann die Aktivität des Katalysators beeinflusst werden. Bevorzugt ist Z mit L^{1A} an Cp-System gebunden.

Als C-organische Substituenten R^{6A} - R^{8A} der Verknüpfung Z kommen beispielsweise folgende in Betracht: Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C_2 - C_{20} -Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C_6 - C_{20} -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphen-1-yl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphen-1-yl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{6A} bis R^{8A} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, wie beispielsweise Cyclohexan, und die organischen Reste R^{6A} - R^{8A} auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, wie beispielsweise Pentafluorophenyl oder Bis-3,5-Trifluormethylphen-1-yl und Alkyl oder Aryl substituiert sein können.

Besonders bevorzugt Substituenten R^{6A} bis R^{7A} sind Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, C_6 - C_{20} -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphen-1-yl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphen-1-yl, oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{6A} bis R^{7A} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, wie beispielsweise Cyclohexan, und die organischen Reste R^{6A} - R^{7A} auch

durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor wie beispielsweise Pentafluorophenyl oder Bis-3,5-Trifluormethylphen-1-yl und Alkyl oder Aryl substituiert sein können. Besonders bevorzugte Reste R^{6A} bis R^{7A} sind Wasserstoff, Methyl, Ethyl, 1-Propyl, 2-iso-Propyl, 1-Butyl, 2-tert.-Butyl, Benzyl, Phenyl und Pentafluorophenyl.

5

Bevorzugter Rest R^{8A} ist Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Benzyl, Phenyl, ortho Dialkyl- oder Dichlorosubstituierte Phenyle, Trialkyl- oder Trichlorosubstituierte Phenyle, Naphthyl, Biphenyl und Anthranyl.

- 10 Als Si-organische Substituenten SiR^{9A}_3 kommen für R^{9A} die gleichen Reste, wie oben für R^{6A} - R^{8A} näher ausgeführt, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{9A} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, in Betracht, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Tritertert.butylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl.

- 15 Bevorzugt ist Z eine Gruppe $-CR^{6A}R^{7A}-D^{1A}(R^{8A})_n-$ oder $-SiR^{6A}R^{7A}-D^{1A}(R^{8A})_n-$, insbesondere $-CR^{6A}R^{7A}-O-$, $-CR^{6A}R^{7A}-NR^{8A}-$, $-SiR^{6A}R^{7A}-O-$ und $-SiR^{6A}R^{7A}-NR^{8A}-$ insbesondere $-SiR^{6A}R^{7A}-O-$. Dabei sind die weiter oben beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen der Substituenten R^{6A} bis R^{8A} hierin ebenfalls bevorzugte Ausführungsformen. Bevorzugt ist $-CR^{6A}R^{7A}-$ eine Gruppe $-CHR^{6A}-$, $-CH_2-$ oder $-C(CH_3)_2-$. L^{1A} in $-L^{1A}R^{6A}R^{7A}-D^{1A}(R^{8A})_n-$ kann an das Cyclopentadienylsystem
- 20 oder an A gebunden sein. Bevorzugt ist L^{1A} oder dessen bevorzugte Ausführungsformen an Cp gebunden.

- A ist ein neutraler Donor, welcher ein Atom der Gruppen 15 oder 16 des Periodensystems oder ein Carben enthält, bevorzugt ein oder mehrere Atome ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Phosphor, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor. Die Donorfunktion in A kann dabei inter- oder intramolekular an das Metall M^A binden. Bevorzugt ist der Donor in A intramolekular an M gebunden. Als Donor kommen neutrale funktionelle Gruppen, welche ein Element der 15. oder 16. Gruppe des Periodensystems enthalten, z.B. Amin, Imin, Carboxamid, Carbonsäureester, Keton (Oxo), Ether, Thioketon, Phosphin, Phosphit, Phosphinoxid, Sulfonyl, Sulfonamid, Carbene wie N-substituierte Imidazol-2-yliden oder unsubstituierte, substituierte oder kondensierte, heterocyclische Ringsysteme in Betracht. Die synthetische Anbindung von A an den Cyclopentadienylrest und Z kann z.B. in Analogie zur WO 00/35928 durchgeführt werden.
- 30

- Bevorzugt ist A eine Gruppe ausgewählt aus $-OR^{10A}-$, $-SR^{10A}-$, $-NR^{10A}R^{11A}-$, $-PR^{10A}R^{11A}-$, $-C=NR^{10A}-$ und unsubstituierte, substituierte oder kondensierte heteroaromatische Ringsysteme, insbesondere $-NR^{10A}R^{11A}-$, $-C=NR^{10A}-$ und unsubstituierte, substituierte oder kondensierte heteroaromatische Ringsysteme.
- 35

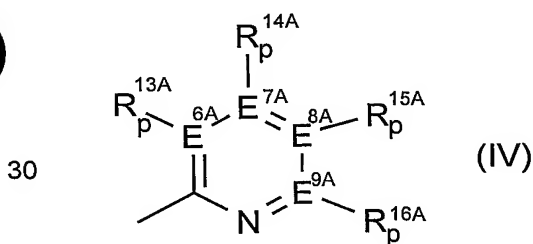
- R^{10A} und R^{11A} stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-
- 40

- Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C₆-C₁₀-Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C₂-C₂₀-Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die
- 5 Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C₆-C₂₀-Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphen-1-yl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphen-1-yl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im
- 10 Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl oder SiR^{12A}₃ bedeutet, wobei die organischen Reste R^{10A}-R^{11A} auch durch Halogene, z.B. Fluor, Chlor oder Brom oder Stickstoff-enthaltende Gruppen und weitere C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{12A}₃ substituiert
- 15 sein können und je zwei vicinale Reste R^{10A}-R^{11A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und R^{12A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{12A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können.
- 20 NR^{10A}R^{11A} steht für einen Amid-Substituenten. Dies sind bevorzugt sekundäre Amide wie Dimethylamid, N-Ethyl-Methylamid, Diethylamid, N-Methyl-Propylamid, N-Methyl-Isopropylamid, N-Ethylisopropylamid, Dipropylamid, Diisopropylamid, N-Methyl-Butylamid, N-Ethyl-Butylamid, N-Methyl-tert. Butylamid, N-tert. Butyl-Isopropylamid, Dibutylamid, Disec. butylamid, Diisobutylamid, Tert. Amyl-tert. butylamid, Dipentylamid, N-Methyl-Hexylamid, Dihexylamid, Tert. amyl-tert. Octylamid, Dioctylamid, Bis(2-Ethylhexyl)amid, Didecylamid, N-Methyl-Octadecylamid, N-Methyl-Cyclohexylamid, N-Ethyl-Cyclohexylamid, N-Isopropylcyclohexylamid, N-tert. Butyl-Cyclohexylamid, Dicyclohexylamid, Pyrrolidin, Piperidin, Hexamethylenimin, Decahydrochinolin, Diphenylamin, N-Methylanilid oder N-Ethylanilid.
- 25
- 30 In der Imino-Gruppe -C=NR^{10A} ist R^{10A} bevorzugt ein C₆-C₂₀-Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphen-1-yl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphen-1-yl.
- 35 Bevorzugt ist A ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes heteroaromatisches Ringsystem, welches neben Kohlenstoffringgliedern Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Phosphor enthalten kann. Beispiele für 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein
- 40

Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, sind 2-Furyl, 2-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Isoxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isotiazolyl, 5-Isotiazolyl, 1-Pyrazolyl, 3-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 5-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl oder 1,2,4-Triazol-3-yl. Beispiele für 6-gliedrige Heteroarylgruppen, welche ein bis vier Stickstoffatome und/oder ein Phosphoratom enthalten können, sind 2-Pyridinyl, 2-Phosphabenzolyl 3-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl, 1,2,4-Triazin-5-yl oder 1,2,4-Triazin-6-yl. Die 5-Ring und 6-Ring Heteroarylgruppen können hierbei auch durch C₁-C₁₀-Alkyl, C₆-C₁₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-10 C-Atomen im Arylrest, Trialkylsilyl oder Halogenen, wie Fluor, Chlor oder Brom substituiert oder mit ein oder mehreren Aromaten oder Heteroaromaten kondensiert sein. Beispiele für benzokondensierte 5-gliedrige Heteroarylgruppen sind 2-Indolyl, 7-Indolyl, 2-Cumaronyl, 7-Cumaronyl, 2-Thionaphthenyl, 7-Thionaphthenyl, 3-Indazolyl, 7-Indazolyl, 2-Benzimidazolyl oder 7-Benzimidazolyl. Beispiele für benzo-kondensierte 6-gliedrige Heteroarylgruppen sind 2-Chinolyl, 8-Chinolyl, 3-Cinnolyl, 8-Cinnolyl, 1-Phthalazyl, 2-Chinazolyl, 4-Chinazolyl, 8-Chinazolyl, 5-Chinoxalyl, 4-Acridyl, 1-Phenanthridyl oder 1-Phenazyl. Bezeichnung und Nummerierung der Heterocyclen wurde aus L.Fieser und M. Fieser, Lehrbuch der organischen Chemie, 3. neubearbeitete Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1957 entnommen.

Von diesen heteroaromatischen Systemen A sind besonders unsubstituierte, substituierte und/oder kondensierte sechsgliedrige Heteroaromaten mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Stickstoffatomen im Heteroaromatenteil, insbesondere substituiertes und unsubstituiertes 2-Pyridyl oder 2-Chinolyl bevorzugt.

Bevorzugt ist A daher eine Gruppe der Formel (IV)



, wobei

E^{6A}-E^{9A} unabhängig voneinander Kohlenstoff oder Stickstoff,

35

R^{13A}-R^{16A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{17A}₃ bedeutet, wobei die organischen Reste R^{13A}-R^{16A} auch durch Halogene oder Stickstoff und weitere C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₆-C₂₀-Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{17A}₃ substituiert sein können und je zwei

40

vicinale Reste R^{13A} - R^{16A} oder R^{13A} und Z auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

- 5 R^{17A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{17A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und
- 10 p unabhängig voneinander 0 für E^{6A} - E^{9A} gleich Stickstoff und 1 für E^{6A} - E^{9A} gleich Kohlenstoff ist.

- 15 Insbesondere sind 0 oder 1 E^{6A} - E^{9A} gleich Stickstoff und die übrigen Kohlenstoff. Besonders bevorzugt ist A ein 2-Pyridyl, 6-Methyl-2-Pyridyl, 4-Methyl-2-Pyridyl, 5-Methyl-2-Pyridyl, 5-Ethyl-2-Pyridyl, 4,6-Dimethyl-2-Pyridyl, 3-Pyridazyl, 4-Pyrimidyl, 6-Methyl-4-Pyrimidyl, 2-Pyrazinyl, 6-Methyl-2-Pyrazinyl, 5-Methyl-2-Pyrazinyl, 3-Methyl-2-Pyrazinyl, 3-Ethylpyrazinyl, 3,5,6-Trimethyl-2-pyrazinyl, 2-Chinolyl, 4-Methyl-2-chinolyl, 6-Methyl-2-chinolyl, 7-Methyl-2-chinolyl, 2-Chinoxalyl oder 3-Methyl-2-Chinoxalyl.

- 20 Eine bevorzugte Kombination von Z und A ist wegen der einfachen Darstellbarkeit Z gleich $-Si(CH_3)_2-O-$ oder $-Si(CH_3)_2-NR^{8A}-$ und A gleich unsubstituiertes oder substituiertes 2-Chinolyl oder unsubstituiertes oder substituiertes 2-Pyridyl. Bevorzugt ist A hierin an $-O-$ oder $-NR^{8A}-$ gebunden. Die weiter oben beschriebenen bevorzugten Ausführungen der Variablen sind auch in diesen bevorzugten Kombinationen bevorzugt.

- 25 M^A ist ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Titan in der Oxidationsstufe 3, Vanadium, Chrom, Molybdän und Wolfram, bevorzugt Titan in der Oxidationsstufe 3 und Chrom. Besonders bevorzugt ist Chrom in den Oxidationsstufen 2, 3 und 4, insbesondere 3. Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallsalze wie z.B. Metallchloride mit dem Ligandanion umsetzt (z.B. analog zu den Beispielen in DE 197 10615).
- 30

Von den geeigneten Monocyclopentadienylkomplexen sind solche der allgemeinen Formel $Cp-Y_m M^A X^{1A}_n$ (V) bevorzugt, worin die Variablen Cp, Y, A, m und M^A die obige Bedeutung besitzen und auch deren bevorzugte Ausführungsformen hierin bevorzugt sind und :

- 35 X^{1A} unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, $NR^{18A}R^{19A}$, OR^{18A} , SR^{18A} , SO_3R^{18A} , $OC(O)R^{18A}$, CN, SCN, β -Diketonat, CO, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige nichtkoordinierende Anionen oder zwei Reste X^{1A} für einen
- 40

substituierten oder unsubstituierten Dienliganden, insbesondere einen 1,3-Dienliganden, stehen, und die Reste X^{1A} gegebenenfalls miteinander verbunden sind,

- 5 $R^{18A}-R^{19A}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR^{20A}_3 , wobei die organischen Reste $R^{18A}-R^{19A}$ auch durch Halogene oder Stickstoff- und Sauerstoffhaltige Gruppen substituiert sein können und je zwei Reste $R^{18A}-R^{19A}$ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,
- 10 R^{20A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei Reste R^{20A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

- 15 n 1, 2, oder 3 ist.

Die weiter oben aufgeführten Ausführungsformen und bevorzugten Ausführungsformen für Cp, Y, Z, A, m und M^A gelten auch einzeln und in Kombination für diese bevorzugten Monocyclopentadienylkomplexe.

- 20 Die Liganden X^{1A} ergeben sich z.B. durch die Auswahl der entsprechenden Metallausgangsverbindungen, die zur Synthese der Monocyclopentadienylkomplexe verwendet werden, können aber auch nachträglich noch variiert werden. Als Liganden X^{1A} kommen insbesondere die Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod und darunter insbesondere Chlor in Betracht. Auch Alkylreste, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Allyl, Phenyl oder Benzyl stellen vorteilhafte Liganden
- 25 X^{1A} dar. Als weitere Liganden X^{1A} sollen nur exemplarisch und keineswegs abschließend Trifluoracetat, BF_4^- , PF_6^- sowie schwach bzw. nicht koordinierende Anionen (siehe z.B. S. Strauss in Chem. Rev. 1993, 93, 927-942) wie $B(C_6F_5)_4^-$ genannt werden.

- 30 Auch Amide, Alkoholate, Sulfonate, Carboxylate und β -Diketonate sind besonders geeignete Liganden X^{1A} . Durch Variation der Reste R^{18A} und R^{19A} können z.B. physikalische Eigenschaften wie Löslichkeit fein eingestellt werden. Als C-organische Substituenten $R^{18A}-R^{19A}$ kommen beispielsweise folgende in Betracht: C_1-C_{20} -Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits
- 35 eine C_6-C_{10} -Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C_2-C_{20} -Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C_6-C_{20} -Aryl, wobei der Arylrest durch
- 40 weitere Alkylgruppen und/oder N- oder O-haltige Reste substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl,

Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 2-N,N-Dimethylaminophenyl oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch R^{18A} mit R^{19A} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein kann und die organischen Reste R^{18A} - R^{19A} auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Als Si-organische Substituenten SiR^{20A}_3 kommen für R^{20A} die gleichen Reste, wie oben für R^{18A} - R^{19A} näher ausgeführt, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{20A} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, in Betracht, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl. Bevorzugt werden C_1 - C_{10} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, sowie Vinyl, Allyl, Benzyl und Phenyl als Reste R^{18A} und R^{19A} verwendet. Manche dieser substituierten Liganden X^{1A} werden besonders bevorzugt verwendet, da sie aus billigen und einfach zugänglichen Ausgangsstoffen erhältlich sind. So ist eine besonders bevorzugte Ausführungsform, wenn X^{1A} für Dimethylamid, Methanolat, Ethanolat, Isopropanolat, Phenolat, Naphtholat, Triflat, p-Toluolsulfonat, Acetat oder Acetylacetonat steht.

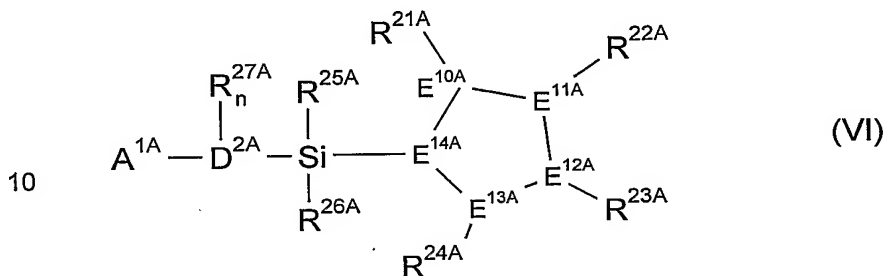
Die Anzahl n der Liganden X^{1A} hängt von der Oxidationsstufe des Übergangsmetall M^A ab. Die Zahl n kann somit nicht allgemein angegeben werden. Die Oxidationsstufe der Übergangsmetalle M^A in katalytisch aktiven Komplexen, sind dem Fachmann zumeist bekannt. Chrom, Molybdän und Wolfram liegen sehr wahrscheinlich in der Oxidationsstufe +3 vor, Vanadium in der Oxidationsstufe +3 oder +4. Es können jedoch auch Komplexe eingesetzt werden, deren Oxidationsstufe nicht der des aktiven Katalysators entspricht. Solche Komplexe können dann durch geeignete Aktivatoren entsprechend reduziert oder oxidiert werden. Bevorzugt werden Chromkomplexe in der Oxidationsstufe +3 und Titankomplexe in der Oxidationsstufe 3 verwendet.

Bevorzugt verwendete Monocyclopentadienylkomplexe A) dieser Art sind 1-((2-(Methylamino)-pyridin)-dimethylsilyl)-cyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-((2-Oxy-4-methylpyridin)-dimethylsilyl)-cyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-((2-Oxychinolin)-dimethylsilyl)-cyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-((2-Oxy-4-methylpyrimidin)-dimethylsilyl)-cyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-((2-Oxypyridin)-dimethylsilyl)-cyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-((2-Oxypyridin)-dimethylsilyl)-3-methyl-cyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-((2-(Methylamino)pyridin)-dimethylsilyl)-indenylchrom(III)dichlorid, 1-((2-Oxy-4-methylpyridin)-dimethylsilyl)-indenylchrom(III)dichlorid, 1-((2-Oxychinolin)-dimethylsilyl)-indenylchrom(III)dichlorid, 1-((2-Oxy-4-methylpyrimidin)-dimethylsilyl)-indenylchrom(III)dichlorid oder 1-((2-Oxypyridin)-dimethylsilyl)-indenylchrom(III)dichlorid.

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten Cyclopentadienylanionen mit Halogeniden von Titan, Vanadium oder Chrom, bevorzugt ist. Beispiele für entsprechende Herstellungs-

verfahren sind u.a. im Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370 und in der Ep-A-1212333 beschrieben.

Des weiteren wurde eine Verfahren zur Herstellung von Cyclopentadiensystemen der Formel (VI) gefunden,



worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

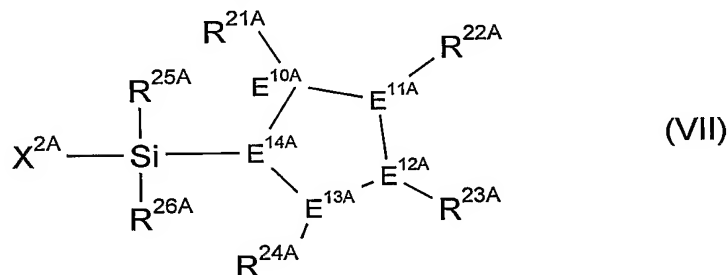
- 15 $E^{10A}-E^{14A}$ Kohlenstoff, wobei jeweils vier benachbarte $E^{10A}-E^{14A}$ ein konjugiertes Diensystem bilden und das verbleibende der $E^{10A}-E^{14A}$ zusätzlich einen Wasserstoff trägt,
- 20 $R^{21A}-R^{24A}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR^{28A}_3 , wobei die organischen Reste $R^{21A}-R^{24A}$ auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste $R^{21A}-R^{24A}$ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste $R^{21A}-R^{24A}$ zu einem Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält,
- 25 $R^{25A}-R^{27A}$ unabhängig voneinander C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{28A}_3 bedeutet, wobei die organischen Reste $R^{25A}-R^{27A}$ auch durch Halogene substituiert sein können und R^{25A} und R^{26A} und/oder R^{27A} und A auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,
- 30 R^{28A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei geminale Reste R^{28A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,
- 35 A^{1A} eine neutrale Donorgruppe enthaltend ein oder mehrere Atome der Gruppe 15 und/oder 16 des Periodensystems der Elemente oder ein Carben, bevorzugt ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem,
- 40

D^{2A} ein Atom der Gruppe 15 oder 16 des Periodensystems, insbesondere Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Phosphor bedeutet,

n gleich 0 ist, wenn D^{1A} ein Atom der Gruppe 16 ist und gleich 1 ist, wenn D^{1A} ein Atom der Gruppe 15 ist,

dadurch gekennzeichnet, dass es folgenden Schritt enthält:

a) die Umsetzung eines Cyclopentadiensystems der Formel (VII)



worin die zusätzlichen Variablen folgende Bedeutung haben:

X^{2A} Fluor, Chlor, Brom, Jod, OR^{29A} oder SO_3R^{29A} ,

R^{29A} C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{30A}_3 und der Rest R^{29A} auch durch Halogene substituiert sein kann und

R^{30A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei Reste R^{30A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

mit einer Verbindung $(A^{1A}-D^{2A}R^{27A}_n)_pX^{3A}$, worin die zusätzlichen Variablen folgende Bedeutung haben:

X^{3A} Wasserstoff, Li, Na, K, BeX^{4A}_o , MgX^{4A}_o , CaX^{4A}_o , SrX^{4A}_o , BaX^{4A}_o oder ZnX^{4A}_o ,

X^{4A} unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, OR^{31A} , SO_3R^{31A} ,

p ist 1, wenn X^{3A} Wasserstoff, Li, Na oder K ist und ist 2, wenn o gleich 0 ist,

o ist 0 oder 1,

R^{31A} C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{32A}_3 und der Rest R^{31A} auch durch Halogene substituiert sein kann und

5 R^{32A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei Reste R^{32A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können.

Als C-organische Substituenten R^{21A} - R^{24A} kommen beispielsweise folgende in Betracht: C_1 - C_{20} -
 10 Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C_2 - C_{20} -Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder
 15 verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C_6 - C_{20} -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen und/oder N- oder O-haltige Reste substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder
 20 3,4,5-Trimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 2-N,N-Dimethylaminophenyl oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch zwei vicinale Reste R^{21A} - R^{24A} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und/oder dass zwei vicinale Reste R^{21A} - R^{24A} zu einem Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder
 25 S enthält und die organischen Reste R^{21A} - R^{24A} auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Bevorzugt werden Wasserstoff, sowie C_1 - C_{10} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, sowie Phenyl oder Benzyl als Reste R^{21A} bis R^{24A} verwendet. Besonders bevorzugte Substituenten R^{21A} - R^{24A} sind auch diejenigen, welche ein cyclisches kondensiertes Ringsystem bilden, also zusammen mit dem
 30 E^{10A} - E^{14A} , bevorzugt zusammen mit einem C_5 -Cyclopentadienyl-Grundgerüst z.B. ein unsubstituiertes oder substituiertes Indenyl-, Benzindenyl-, Phenantrenyl- oder Tetrahydroindenylsystem bilden.

Als C-organische Substituenten R^{25A} - R^{27A} kommen beispielsweise folgende in Betracht: C_1 - C_{20} -
 35 Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C_2 - C_{20} -Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder
 40 verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-

Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C_6 - C_{20} -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen und/oder N- oder O-haltige Reste substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 2-N,N-Dimethylaminophenyl oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls auch zwei vicinale Reste R^{25A} - R^{27A} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können und die organischen Reste R^{25A} - R^{27A} auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Bevorzugt werden C_1 - C_{10} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, sowie Phenyl oder Benzyl als Reste R^{25A} bis R^{26A} verwendet. Bevorzugt werden C_1 - C_{10} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, sowie Phenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl oder Benzyl als Rest R^{27A} verwendet.

15

Als Si-organische Substituenten SiR^{28A}_3 kommen für R^{28A} die gleichen Reste, wie oben für R^{21A} - R^{24A} näher ausgeführt, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{28A} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, in Betracht, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl.

20

A^{1A} ist ein neutraler Donor, welcher ein Atom der Gruppen 15 oder 16 des Periodensystems oder ein Carben enthält, bevorzugt ein oder mehrere Atome ausgewählt aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Phosphor, bevorzugt Stickstoff oder Phosphor. z.B. Amin, Imin, Carboxamid, Carbonsäureester, Keton (Oxo), Ether, Thioketon, Phosphin, Phosphit, Phosphinoxid, Sulfonfyl, Sulfonamid, Carbene wie N-substituierte Imidazol-2-yliden oder unsubstituierte, substituierte oder kondensierte, heterocyclische Ringsysteme in Betracht.

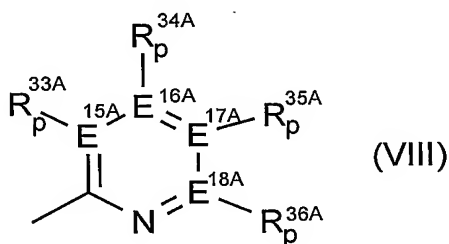
25

Bevorzugt ist A^{1A} eine Gruppe ausgewählt aus $R^{28A}-C(=O)-$, $R^{28A}-C(=NR^{28A})-$ oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes heteroaromatisches Ringsystem, welches neben Kohlenstoffringgliedern Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Phosphor enthalten kann. Beispiele für 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome oder ein bis drei Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, sind 2-Furyl, 2-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Isloxazolyl, 5-Isloxazolyl, 3-Isythiazolyl, 5-Isythiazolyl, 1-Pyrazolyl, 3-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 5-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl oder 1,2,4-Triazol-3-yl. Beispiele für 6-gliedrige Heteroarylgruppen, welche ein bis vier Stickstoffatome und/oder ein Phosphoratom enthalten können, sind 2-Pyridinyl, 2-Phosphabenzolyl 3-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl, 1,2,4-Triazin-5-yl oder 1,2,4-Triazin-6-yl. Die 5-Ring und 6-Ring Heteroarylgruppen können hierbei auch durch C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, Alkylaryl mit 1

40

bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-10 C-Atomen im Arylrest, Trialkylsilyl oder Halogenen, wie Fluor, Chlor oder Brom substituiert oder mit ein oder mehreren Aromaten oder Heteroaromaten kondensiert sein. Beispiele für benzokondensierte 5-gliedrige Heteroarylgruppen sind 2-Indolyl, 7-Indolyl, 2-Cumaronyl, 7-Cumaronyl, 2-Thionaphthenyl, 7-Thionaphthenyl, 3-Indazolyl, 7-Indazolyl, 2-Benzimidazolyl oder 7-Benzimidazolyl. Beispiele für benzokondensierte 6-gliedrige Heteroarylgruppen sind 2-Chinolyl, 8-Chinolyl, 3-Cinnolyl, 8-Cinnolyl, 1-Phthalazyl, 2-Chinazolyl, 4-Chinazolyl, 8-Chinazolyl, 5-Chinoxalyl, 4-Acridyl, 1-Phenanthridyl oder 1-Phenazyl. Bezeichnung und Nummerierung der Heterocyclen wurde aus L.Fieser und M. Fieser, Lehrbuch der organischen Chemie, 3. neubearbeitete Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1957 entnommen.

Von diesen heteroaromatischen Systemen A^{1A} sind besonders unsubstituierte, substituierte und/oder kondensierte sechsgliedrige Heteroaromaten mit 1, 2, 3, 4 oder 5 Stickstoffatomen im Heteroaromatenteil, insbesondere substituiertes und unsubstituiertes 2-Pyridyl oder 2-Chinolyl bevorzugt. Bevorzugt ist A^{1A} daher eine Gruppe der Formel (VIII)



, wobei
 $E^{15A}-E^{18A}$ unabhängig voneinander Kohlenstoff oder Stickstoff,

$R^{33A}-R^{36A}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{37A}_3 bedeutet, wobei die organischen Reste $R^{33A}-R^{36A}$ auch durch Halogene oder Stickstoff und weitere C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{37A}_3 substituiert sein können und je zwei vicinale Reste $R^{33A}-R^{36A}$ oder R^{33A} und R^{25A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

R^{37A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{37A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

p unabhängig voneinander 0 für $E^{15A}-E^{18A}$ gleich Stickstoff und 1 für $E^{15A}-E^{18A}$ gleich Kohlenstoff ist.

Insbesondere sind 0 oder 1 $E^{15A}-E^{18A}$ gleich Stickstoff und die übrigen Kohlenstoff. Besonders bevorzugt ist A^{1A} ein 2-Pyridyl, 6-Methyl-2-Pyridyl, 4-Methyl-2-Pyridyl, 5-Methyl-2-Pyridyl, 5-Ethyl-2-Pyridyl, 4,6-Dimethyl-2-Pyridyl, 3-Pyridazyl, 4-Pyrimidyl, 6-Methyl-4-Pyrimidyl, 2-Pyrazinyl, 6-Methyl-2-Pyrazinyl, 5-Methyl-2-Pyrazinyl, 3-Methyl-2-Pyrazinyl, 3-Ethylpyrazinyl, 3,5,6-Trimethyl-2-pyrazinyl, 2-Chinolyl, 4-Methyl-2-chinolyl, 6-Methyl-2-chinolyl, 7-Methyl-2-chinolyl, 2-Chinoxalyl, 3-Methyl-2-Chinoxalyl oder 8-Chinolyl.

D^{2A} ist bevorzugt Sauerstoff oder Stickstoff, insbesondere Sauerstoff.

Als C-organische Substituenten R^{29A} und R^{31A} kommen beispielsweise folgende in Betracht: C_1 - C_{20} -Alkyl, wobei das Alkyl linear oder verzweigt sein kann, wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl oder n-Dodecyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe als Substituent tragen kann, wie z.B. Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan, Cyclohexan, Cycloheptan, Cyclooctan, Cyclononan oder Cyclododekan, C_2 - C_{20} -Alkenyl, wobei das Alkenyl linear, cyclisch oder verzweigt sein kann und die Doppelbindung intern oder endständig sein kann, wie z.B. Vinyl, 1-Allyl, 2-Allyl, 3-Allyl, Butenyl, Pentenyl, Hexenyl, Cyclopentenyl, Cyclohexenyl, Cyclooctenyl oder Cyclooctadienyl, C_6 - C_{20} -Aryl, wobei der Arylrest durch weitere Alkylgruppen und/oder N- oder O-haltige Reste substituiert sein kann, wie z.B. Phenyl, Naphthyl, Biphenyl, Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, 2-Methoxyphenyl, 2-N,N-Dimethylaminophenyl oder Arylalkyl, wobei das Arylalkyl durch weitere Alkylgruppen substituiert sein kann, wie z.B. Benzyl, o-, m-, p-Methylbenzyl, 1- oder 2-Ethylphenyl, wobei gegebenenfalls die organischen Reste R^{29A} und R^{31A} auch durch Halogene, wie z.B. Fluor, Chlor oder Brom substituiert sein können. Bevorzugt werden Methyl, Phenyl, p-Methylphenyl oder Trifluormethyl als Rest R^{29A} verwendet. Als Rest R^{31A} sind C_1 - C_{10} -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl Phenyl, p-Methylphenyl oder Trifluormethyl besonders geeignet.

Als Si-organische Substituenten SiR^{30A}_3 und SiR^{32A}_3 kommen für R^{30A} und R^{32A} die gleichen Reste, wie oben für R^{29A} näher ausgeführt, in Betracht, wobei gegebenenfalls auch zwei R^{30A} oder zwei R^{32A} zu einem 5- oder 6-gliedrigen Ring verbunden sein können, wie z.B. Trimethylsilyl, Triethylsilyl, Butyldimethylsilyl, Tributylsilyl, Triallylsilyl, Triphenylsilyl oder Dimethylphenylsilyl.

Als Liganden X^{2A} kommen insbesondere die Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod und darunter insbesondere Chlor in Betracht. Auch Alkoholate und Sulfonate sind besonders geeignete Liganden X^{2A} . Durch Variation des Restes R^{29A} kann beeinflusst werden, wie gut schnell die Gruppe X^{2A} substituiert wird. So ist eine besonders bevorzugte Ausführungsform, wenn X^{2A} für Chlor, Triflat oder p-Toluolsulfonat steht.

Als Liganden X^{4A} kommen insbesondere die Halogene wie Fluor, Chlor, Brom oder Jod und darunter insbesondere Chlor in Betracht. Auch Alkoholate und Sulfonate sind besonders geeignete Liganden X^{4A} . Besonders bevorzugte steht X^{4A} für Chlor, Brom, Methanolat, Ethanolat, Isopropanolat, Phenolat, Triflat oder p-Toluolsulfonat.

5

X^{3A} ist Wasserstoff oder ein einfach positiv geladenes Kation, wobei hier auch zweifach geladenen Kationen wie Magnesium verwendet werden können, der zweite Ladung durch ein weiteren Rest ($A-D^{2A}R^{27A}_n$) oder durch ein Gegenion wie X^{4A} ausgeglichen wird. Des weiteren können Lewisbasen wie beispielsweise Diethylether oder Tetrahydrofuran an das Kation koordiniert sein.

10

Substituierte und unsubstituierte Cyclopentadiensysteme der Formel (VII) können beispielsweise durch Reaktion eines substituierten oder unsubstituierten Cyclopentadienyl-Anions mit einer Verbindung der Formel $SiR^{25A}R^{26A}X^{2A}_2$, wie beispielsweise $(CH_3)_2SiCl_2$ hergestellt werden. Reaktionen dieser Art sind beispielsweise in der EP-659757 beschrieben.

15

Verbindungen der Formel $(A^{1A}-D^{2A}R^{27A}_n)_pX^{3A}$ sind beispielsweise kommerziell erhältlich, wie z.B. 2-(Methylamino)pyridin, 3-Hydroxyisochinolin, 2-Hydroxy-4-methylpyridin, 2-Hydroxy-6-methylpyridin, 2-Hydroxy-4-methylpyrimidin, 2-Hydroxypyridin, 2-Hydroxychinolin oder 4-Hydroxychinazolin. Das Wasserstoffatom an D^{2A} kann durch Deprotonierung mit einer Base durch X^{3A} (kein Wasserstoff) ersetzt werden. Dazu können Basen, wie beispielsweise Lithiumalkyle, Natrihydrid, Natriumamide, Natriumalkoxide, Natriumalkyle, Kaliumhydrid, Kaliumamide, Kaliumalkoxide, Kaliumalkyle, Magnesiumalkyle, Magnesium(alkyl)halogenide, oder Gemische davon eingesetzt werden. Das molare Verhältnis von Base zu $(A^{1A}-D^{2A}R^{27A}_n)_pX^{3A}$ ist dabei üblicherweise im Bereich von 0,4:1 bis 100:1, bevorzugt im Bereich 0,9:1 bis 10:1 und besonders bevorzugt 0,95:1 bis 1,1:1. Als Lösungsmittel im Deprotonierungsschritt können alle aprotischen Lösungsmittel verwendet werden, insbesondere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise n-Pentan, n-Hexan, iso-Hexan, n-Heptan, iso-Heptan, Decalin, Benzol, Toluol, Ethylbenzol oder Xylol oder Ether wie Diethylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder Diäthylenglykoldimethylether und Gemische davon. Die Reaktionen können bei Temperaturen von -100 bis +160°C, insbesondere von -80 bis 100°C ausgeführt werden. Bei Temperaturen über 40°C werden bevorzugt aromatische oder aliphatische Lösungsmittel verwendet, die keinen oder nur geringe Anteile an Ether als Lösungsmittel haben.

20

25

30

35

Für den Fall, daß Verbindungen $(A^{1A}-D^{2A}R^{27A}_n)_pH$ eingesetzt werden, kann optional zusätzlich eine Lewisbase verwendet werden, wie z.B. Amine. Bevorzugt werden Trialkylamine mit drei C_{1-20} -Alkylresten verwendet. Das Verhältnis Lewisbase zu $(A^{1A}-D^{2A}R^{27A}_n)_pH$ ist üblicherweise im Verhältnis von 0,1:1 bis 10:1, bevorzugt 0,5:1 bis 2:1.

40

Als Lösungsmittel zur Reaktion von Schritt a) können alle aprotischen Lösungsmittel verwendet werden, insbesondere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise n-

Pentan, n-Hexan, iso-Hexan, n-Heptan, iso-Heptan, Decalin, Benzol, Toluol, Ethylbenzol oder Xylol oder Ether wie Diethylether, Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dimethoxyethan oder Diethylenglykoldimethylether und Gemische davon. Die Reaktion kann bei Temperaturen von -100 bis +160°C, bevorzugt von -80 bis 100°C und besonders bevorzugt von 0 bis 60°C ausgeführt werden. Bei

- 5 Temperaturen über 40°C werden bevorzugt aromatische oder aliphatische Lösungsmittel verwendet, die keinen oder nur geringe Anteile an Ether als Lösungsmittel haben.

Das in Schritt a) gebildete Cyclopentadiensystem der Formel (VI) kann in einem darauf folgenden Schritt b) dann isoliert werden, indem beispielsweise anorganische Beiprodukte abfiltriert werden und/oder das Lösungsmittelabdestilliert wird. Bevorzugt wird nicht wässrig aufgearbeitet.

10

Das so erhaltene Cyclopentadiensystem (VI) kann dann nach den üblichen Methoden deprotoniert werden, beispielsweise mit Kaliumhydrid oder n-Butyllithium, und weiter mit der entsprechenden Übergangsmetallverbindung, z.B. Chromtrichlorid-Tris(Tetrahydrofuran), zum entsprechenden Monocyclopentadienylkomplex (A) umgesetzt werden. Besonders gute Ausbeuten werden erhalten, wenn die Deprotonierung mittels tert.-Butyllithium durchgeführt wird. Dies hat sich insbesondere als vorteilhaft erwiesen, wenn die Brücke mit Substituenten, welche mehr als ein Kohlenstoffatom enthalten, substituiert ist. Des weiteren kann das Cyclopentadiensystem (VI) auch direkt beispielsweise mit Chromamiden zum Monocyclopentadienylkomplex (A) umgesetzt werden in Analogie zum Verfahren in EP-A-742 046.

15

20

Diese Methode zur Darstellung der Cyclopentadiensysteme (VI) ist besonders günstig, da sie mit einfachen Ausgangsstoffen erfolgt und gute Ausbeuten ergibt.

25

Die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe können allein oder mit weiteren Komponenten als Katalysatorsystem zur Olefinpolymerisation verwendet werden. Es wurden weiterhin Katalysatorsysteme zur Olefinpolymerisation gefunden, enthaltend

30

A) mindestens einen erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplex

B) optional einen organischen oder anorganischen Träger,

C) optional eine oder mehrere aktivierende Verbindungen,

35

D) optional ein oder mehrere zur Olefinpolymerisation geeignete Katalysatoren und

E) optional eine oder mehrere Metallverbindungen mit einem Metall der Gruppe 1, 2 oder 13 des Periodensystems.

40

So kann mehr als einer der erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe gleichzeitig mit dem oder den zu polymerisierenden Olefinen in Kontakt gebracht werden. Dies hat den Vorteil, daß so ein weiter Bereich an Polymeren erzeugt werden kann. Auf diese Weise können z.B. bimodale Produkte hergestellt werden.

5

Damit die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe bei Polymerisationsverfahren in der Gasphase oder in Suspension eingesetzt werden können, ist es oftmals von Vorteil, daß sie in Form eines Feststoffs eingesetzt werden, d.h. daß sie auf einen festen Träger B) aufgebracht werden. Weiterhin weisen die geträgerten Monocyclopentadienylkomplexe eine hohe Produktivität auf. Die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe können daher optional auch auf einem organischen oder anorganischen Träger B) immobilisiert und in geträgerter Form in der Polymerisation verwendet werden. Dadurch können beispielsweise Reaktorablagerungen vermieden werden und die Polymermorphologie gesteuert werden. Als Trägermaterialien werden bevorzugt Kieselgel, Magnesiumchlorid, Aluminiumoxid, mesoporöse Materialien, Aluminosilikate, Hydrotalcite und organische Polymere wie Polyethylen, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen oder polar funktionalisierte Polymere, wie beispielsweise Copolymere von Ethen und Acrylester, Acrolein oder Vinylacetat verwendet.

10

15

20

Besonders bevorzugt ist ein Katalysatorsystem enthaltend einen erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplex und mindestens einen aktivierende Verbindung C), welches zusätzlich eine Trägerkomponente B) enthält.

25

30

Um ein solches geträgertes Katalysatorsystem zu erhalten, kann das trägerlose Katalysatorsystem mit einer Trägerkomponente B) umgesetzt werden. Prinzipiell ist die Reihenfolge der Zusammengabe von Trägerkomponente B), erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplex A) und der aktivierenden Verbindung C) beliebig. Der erfindungsgemässe Monocyclopentadienylkomplex A) und die aktivierende Verbindung C) können unabhängig voneinander oder gleichzeitig fixiert werden. Nach den einzelnen Verfahrensschritten kann der Feststoff mit geeigneten inerten Lösungsmitteln wie z. B. aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen gewaschen werden.

35

40

In einer bevorzugten Form der Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems wird mindestens einer der erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe in einem geeigneten Lösungsmittel mit mindestens einer aktivierenden Verbindung C) in Kontakt gebracht, wobei bevorzugt ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird. Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial vermischt, das Lösungsmittel entfernt und das resultierende geträgerte Monocyclopentadienylkomplex-Katalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösungsmittel vollständig oder zum größten Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerte Katalysator wird als frei fließendes Pulver erhalten. Beispiele für die technische Realisierung des obigen Verfahrens sind in WO 96/00243,

WO 98/40419 oder WO 00/05277 beschrieben. Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist, zunächst die aktivierende Verbindung C) auf der Trägerkomponente B) zu erzeugen und anschließend diese geträgerte Verbindung mit dem erfindungsgemäßen Monocyclopentadienylkomplex A) in Kontakt zu bringen.

5

Als Trägerkomponente B) werden vorzugsweise feinteilige Träger eingesetzt, die ein beliebiger organischer oder anorganischer Feststoff sein können. Insbesondere kann die Trägerkomponente B) ein poröser Träger wie Talk, ein Schichtsilikat, wie Montmorillonot, Mica oder Glimmer, ein anorganisches Oxid oder ein feinteiliges Polymerpulver (z.B. Polyolefin oder polar funktionalisiertes Polymer) sein.

10

15

Die verwendeten Trägermaterialien weisen vorzugsweise eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 1 bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 bis 700 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,4 und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 bis 550 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 bis 150 µm.

20

Der anorganische Träger kann einer thermischen Behandlung z.B. zur Entfernung von adsorbiertem Wasser unterzogen werden. Eine solche Trocknungsbehandlung wird in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 300°C, vorzugsweise von 100 bis 200°C durchgeführt, wobei die Trocknung bei 100 bis 200°C bevorzugt unter Vakuum und/oder Inertgasüberlagerung (z. B. Stickstoff) erfolgt, oder der anorganische Träger kann bei Temperaturen von 200 bis 1000°C calciniert werden, um gegebenenfalls die gewünschte Struktur des Festkörpers und/oder die gewünschte OH-Konzentration auf der Oberfläche einzustellen. Der Träger kann auch chemisch behandelt werden, wobei übliche Trocknungsmittel wie Metallalkyle, bevorzugt Aluminiumalkyle, Chlorsilane oder SiCl₄, aber auch Methylalumoxan zum Einsatz kommen können. Entsprechende Behandlungsmethoden werden zum Beispiel in WO 00/31090 beschrieben.

25

30

Das anorganische Trägermaterial kann auch chemisch modifiziert werden. Beispielsweise führt die Behandlung von Kieselgel mit NH₄SiF₆ oder anderen Fluorierungsmitteln zur Fluorierung der Kieselgeloberfläche oder die Behandlung von Kieselgelen mit Silanen, die Stickstoff-, Fluor- oder Schwefelhaltige Gruppen enthalten, führen zu entsprechend modifizierten Kieselgeloberflächen.

35

Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver (z.B. Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol) können auch verwendet werden und sollten vorzugsweise ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösungsmittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden. Es können auch funktionalisierte Polymerträger, z. B. auf Basis von Polystyrol, Polyethylen oder Polypropylen, eingesetzt

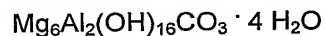
40

werden, über deren funktionelle Gruppen, zum Beispiel Ammonium- oder Hydroxygruppen, mindestens eine der Katalysatorkomponenten fixiert werden kann.

Geeignete anorganische Oxide als Trägerkomponente B) finden sich in den Gruppen 2, 3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 des Periodensystems der Elemente. Beispiele für als Träger bevorzugte Oxide umfassen Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der Elemente Calcium, Aluminium, Silizium, Magnesium oder Titan sowie entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxidischen Trägern eingesetzt werden können, sind z.B. MgO, CaO, AlPO₄, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃ oder Mischungen davon.

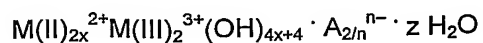
Als feste Trägermaterialien B) für Katalysatoren für die Olefinpolymerisation werden bevorzugt Kieselgele verwendet, da sich aus diesem Material Partikel herstellen lassen, die in ihrer Größe und Struktur als Träger für die Olefinpolymerisation geeignet sind. Besonders bewährt haben sich dabei sprühgetrocknete Kieselgele, bei denen es sich um sphärische Agglomerate aus kleineren granulären Partikel, den sogenannten Primärpartikeln, handelt. Die Kieselgele können dabei vor ihrer Verwendung getrocknet und/oder calciniert werden.

Ebenfalls bevorzugte Träger B) sind Hydrotalcite und calcinierte Hydrotalcite. In der Mineralogie wird als Hydrotalcit ein natürliches Mineral mit der Idealformel



bezeichnet, dessen Struktur sich von derjenigen des Brucits Mg(OH)₂ ableitet. Brucit kristallisiert in einer Schichtstruktur mit den Metallionen in Oktaederlücken zwischen zwei Schichten aus dichtgepackten Hydroxylionen, wobei nur jede zweite Schicht der Oktaederlücken besetzt ist. Im Hydrotalcit sind einige Magnesiumionen durch Aluminiumionen ersetzt, wodurch das Schichtpaket eine positive Ladung erhält. Diese wird durch die Anionen ausgeglichen, die sich zusammen mit Kristallwasser in den Zwischenschichten befinden.

Entsprechende Schichtstrukturen finden sich nicht nur bei Magnesium–Aluminium–Hydroxiden, sondern allgemein bei schichtförmig aufgebauten, gemischten Metallhydroxiden der allgemeinen Formel



in der M(II) ein zweiwertiges Metall wie Mg, Zn, Cu, Ni, Co, Mn, Ca und/oder Fe und M(III) ein dreiwertiges Metall wie Al, Fe, Co, Mn, La, Ce und/oder Cr ist, x für Zahlen von 0,5 bis 10 in 0,5 Schritten, A für ein interstitielles Anion und n für die Ladung des interstitiellen Anions steht, die von 1 bis 8, üblicherweise von 1 bis 4 betragen kann und z eine ganze Zahl von 1 bis 6, insbe-

sondere von 2 bis 4 bedeutet. Als interstitielle Anionen kommen organische Anionen wie Alkoholat-anionen, Alkylethersulfate, Arylethersulfate oder Glykolethersulfate, anorganische Anionen wie insbesondere Carbonat, Hydrogencarbonat, Nitrat, Chlorid, Sulfat oder $B(OH)_4^-$ oder Polyoxometallanionen wie $Mo_7O_{24}^{6-}$ oder $V_{10}O_{28}^{6-}$ in Betracht. Es kann sich jedoch auch um eine Mischung mehrerer solcher Anionen handeln.

Dementsprechend sollen alle derartigen schichtförmig aufgebauten, gemischten Metallhydroxide als Hydrotalcite im Sinne der vorliegenden Erfindung verstanden werden.

- 10 Aus Hydrotalciten lassen sich durch Calcinieren, d.h. Erwärmen, die sogenannten calcinierten Hydrotalcite herstellen, wodurch u.a. der gewünschte Gehalt an Hydroxylgruppen eingestellt werden kann. Weiterhin verändert sich auch die Struktur des Kristallaufbaus. Die Herstellung der erfindungsgemäß eingesetzten calcinierten Hydrotalcite erfolgt üblicherweise bei Temperaturen oberhalb von $180^\circ C$. Bevorzugt ist eine Calcinierung für eine Zeitdauer von 3 bis 24 Stunden bei
- 15 Temperaturen von $250^\circ C$ bis $1000^\circ C$ und insbesondere von $400^\circ C$ bis $700^\circ C$. Gleichzeitiges Überleiten von Luft oder Inertgas oder Anlegen von Vakuum ist möglich.

- Beim Erhitzen geben die natürlichen oder synthetischen Hydrotalcite zunächst Wasser ab, d.h. es erfolgt eine Trocknung. Beim weiteren Erhitzen, dem eigentlichen Calcinieren, wandeln sich die
- 20 Metallhydroxide unter Abspaltung von Hydroxylgruppen und interstitiellen Anionen in die Metalloxide um, wobei auch in den calcinierten Hydrotalciten noch OH-Gruppen oder interstitielle Anionen wie Carbonat enthalten sein können. Ein Maß hierfür ist der Glühverlust. Dieser ist der Gewichtsverlust, den eine Probe erleidet, die in zwei Schritten zunächst für 30 min bei $200^\circ C$ in einem Trockenschrank und dann für 1 Stunde bei $950^\circ C$ in einem Muffelofen erhitzt wird.

- 25 Bei den als Komponente B) eingesetzten calcinierten Hydrotalciten handelt es sich somit um Mischoxide der zwei- und dreiwertigen Metalle M(II) und M(III), wobei das molare Verhältnis von M(II) zu M(III) in der Regel im Bereich von 0,5 bis 10, bevorzugt von 0,75 bis 8 und insbesondere von 1 bis 4 liegt. Weiterhin können noch übliche Mengen an Verunreinigungen, beispielsweise an
- 30 Si, Fe, Na, Ca oder Ti und auch Chloride und Sulfate enthalten sein.

- Bevorzugte calcinierte Hydrotalcite B) sind Mischoxide, bei denen M(II) Magnesium und M(III) Aluminium ist. Entsprechende Aluminium-Magnesium-Mischoxide sind von der Fa. Condea Chemie GmbH (jetzt Sasol Chemie), Hamburg unter dem Handelsnamen Puralex Mg erhältlich.
- 35

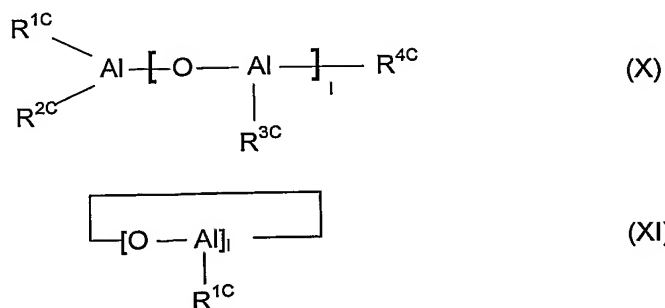
Bevorzugt sind weiterhin calcinierte Hydrotalcite, in denen die strukturelle Umwandlung nahezu oder vollständig abgeschlossen ist. Eine Calcinierung, d.h. eine Umwandlung der Struktur läßt sich beispielsweise anhand von Röntgendiffraktogrammen feststellen.

Die eingesetzten Hydrotalcite, calcinierten Hydrotalcite oder Kieselgele werden in der Regel als feinteilige Pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser D50 von 5 bis 200 μm , vorzugsweise von 10 bis 150 μm , besonders bevorzugt von 15 bis 100 μm und insbesondere von 20 bis 70 μm eingesetzt und weisen üblicherweise Porenvolumina von 0,1 bis 10 cm^3/g , bevorzugt von 0,2 bis 5 cm^3/g , und spezifische Oberflächen von 30 bis 1000 m^2/g , bevorzugt von 50 bis 800 m^2/g und insbesondere von 100 bis 600 m^2/g auf. Die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe werden dabei bevorzugt in einer Menge aufgebracht, dass die Konzentration des Übergangsmetallkomplex im fertigen Katalysatorsystem 5 bis 200 μmol , bevorzugt 20 bis 100 μmol und besonders bevorzugt 25 bis 70 μmol pro g Träger B) beträgt.

Die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe sind für sich teilweise nur wenig polymerisationsaktiv und werden dann mit einem Aktivator, der Komponente C), in Kontakt gebracht um gute Polymerisationsaktivität entfalten zu können. Weiterhin enthält das Katalysatorsystem daher optional als Komponente C) eine oder mehrere aktivierende Verbindungen, bevorzugt mindestens eine kationenbildende Verbindung C).

Geeignete Verbindungen C), die in der Lage sind, durch Reaktion mit dem Monocyclopentadienylkomplex A) diesen in eine katalytisch aktive, bzw. aktivere Verbindung zu überführen, sind z.B. Verbindungen vom Typ eines Aluminoxans, einer starken neutralen Lewis-Säure, einer ionischen Verbindung mit lewissauem Kation oder einer ionischen Verbindung mit Brönsted-Säure als Kation.

Als Aluminoxane können beispielsweise die in der WO 00/31090, beschriebenen Verbindungen eingesetzt werden. Besonders geeignet sind offenkettige oder cyclische Aluminoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (X) oder (XI)



wobei $\text{R}^{1\text{C}}\text{-R}^{4\text{C}}$ unabhängig voneinander eine $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylgruppe bedeutet, bevorzugt eine Methyl-, Ethyl-, Butyl- oder Isobutylgruppe und I für eine ganze Zahl von 1 bis 30, bevorzugt 5 bis 25 steht.

Eine insbesondere geeignete Aluminoxanverbindung ist Methylaluminoxan.

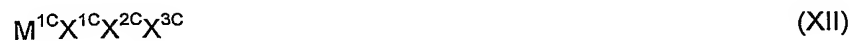
Die Herstellung dieser oligomeren Aluminoxanverbindungen erfolgt üblicherweise durch kontrollierte Umsetzung einer Lösung von Trialkylaluminium mit Wasser. In der Regel liegen die dabei erhaltenen oligomeren Aluminoxanverbindungen als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor, so daß I als Mittelwert anzusehen ist. Die Aluminoxanverbindungen können auch im Gemisch mit anderen Metallalkylen, üblicherweise mit Aluminiumalkylen vorliegen. Als Komponente C) geeignete Aluminoxan-Zubereitungen sind kommerziell erhältlich.

Weiterhin können als Komponente C) anstelle der Aluminoxanverbindungen der allgemeinen Formeln (X) oder (XI) auch modifizierte Aluminoxane eingesetzt werden, bei denen teilweise die Kohlenwasserstoffreste oder durch Wasserstoffatome, Alkoxy-, Aryloxy-, Siloxy-, oder Amidreste ersetzt sind.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Monocyclopentadienylkomplexe A) und die Aluminoxanverbindungen in solchen Mengen zu verwenden, daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus den Aluminoxanverbindungen einschliesslich noch enthaltenem Aluminiumalkyl, und dem Übergangsmetall aus dem Monocyclopentadienylkomplex A) im Bereich von 1:1 bis 1000:1, bevorzugt von 10:1 bis 500:1 und insbesondere im Bereich von 20:1 bis 400:1, liegt.

Eine weitere Art von geeigneter aktivierender Komponente C) sind die sogenannten Hydroxyaluminoxane. Diese können beispielsweise durch Zugabe von 0,5 bis 1,2 Äquivalenten Wasser, bevorzugt 0,8 bis 1,2 Äquivalenten Wasser pro Äquivalent Aluminium einer Alkylaluminiumverbindung, insbesondere Triisobutylaluminium, bei niedrigen Temperaturen, üblicherweise unter 0°C hergestellt werden. Derartige Verbindungen und ihre Verwendung in der Olefinpolymerisation sind beispielsweise in der WO 00/24787 beschrieben. Das atomare Verhältnis zwischen Aluminium aus der Hydroxyaluminoxan-Verbindung und dem Übergangsmetall aus dem Monocyclopentadienylkomplex A) liegt üblicherweise im Bereich von 1:1 bis 100:1, bevorzugt von 10:1 bis 50:1 und insbesondere im Bereich von 20:1 bis 40:1. Bevorzugt wird in diesem Fall eine Monocyclopentadienyl-Dialkylverbindung A) eingesetzt.

Als starke, neutrale Lewisäuren sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XII)



bevorzugt, in der

M^{1C}

ein Element der 13. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet, insbesondere B, Al oder Ga, vorzugsweise B,

X^{1C} , X^{2C} und X^{3C}

für Wasserstoff, C_1 – C_{10} –Alkyl, C_6 – C_{15} –Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Halogenalkyl oder Halogenaryl mit jeweils 1 bis 10 C–Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C–Atome im Arylrest oder Fluor, Chlor, Brom oder Jod stehen, insbesondere für Halogenaryle, vorzugsweise für Pentafluorphenyl.

- 5 Weitere Beispiele für starke, neutrale Lewissäuren sind in der WO 00/31090 genannt.

Insbesondere sind als Komponente C) Borane und Boroxine geeignet, wie z. B. Trialkylboran, Triarylboran oder Trimethylboroxin. Besonders bevorzugt werden Borane eingesetzt, welche mindestens zwei perfluorierte Arylreste tragen. Besonders bevorzugt sind Verbindungen der allgemeinen Formel (XII), in der X^{1C} , X^{2C} und X^{3C} gleich sind, vorzugsweise Tris(pentafluorphenyl)-boran.

15 Geeignete Verbindungen C) werden bevorzugt aus der Reaktion von Aluminium oder Borverbindungen der Formel (XII) mit Wasser, Alkoholen, Phenolderivaten, Thiophenolderivaten oder Anilinderivaten dargestellt, wobei besonders die halogenierten und insbesondere die perfluorierten Alkohole und Phenole von Bedeutung sind. Beispiele für besonders geeignete Verbindungen sind Pentafluorphenol, 1,1-Bis-(pentafluorphenyl)-methanol oder 4-Hydroxy-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-nonafluorbiphenyl. Beispiele für die Kombination von Verbindungen der Formel (XII) mit Brønstedtsäuren sind insbesondere Trimethylaluminium/Pentafluorphenol, Trimethylaluminium/1-Bis-(pentafluorphenyl)-methanol, Trimethylaluminium/4-Hydroxy-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-nonafluorbiphenyl, Triethylaluminium/Pentafluorphenol oder Triisobutylaluminium/Pentafluorphenol oder Triethylaluminium/4,4'-Dihydroxy-2,2',3,3',5,5',6,6'-octafluorbiphenyl Hydrat.

25 In weiteren geeigneten Aluminium und Bor-Verbindungen der Formel (XII) ist X^{1C} eine OH Gruppe, wie beispielsweise in Boronsäuren und Borinsäuren, wobei insbesondere Borinsäuren mit perfluorierten Arylresten, wie beispielsweise $(C_6F_5)_2BOH$, zu nennen sind.

30 Starke neutrale Lewissäuren, die sich als aktivierende Verbindungen C) eignen, sind auch die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung einer Boronsäure mit zwei Äquivalenten eines Aluminiumtrialkyls oder die Reaktionsprodukte aus der Umsetzung eines Aluminiumtrialkyls mit zwei Äquivalenten einer aciden fluorierten, insbesondere perfluorierten Kohlenstoffverbindung wie Pentafluorphenol oder Bis-(pentafluorphenyl)-borinsäure.

35 Als ionische Verbindungen mit lewissäuren Kationen sind salzartige Verbindungen des Kations der allgemeinen Formel (XIII)



geeignet, in denen

M^{2C} ein Element der 1. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente bedeutet,

5 Q_1 bis Q_z für einfach negativ geladene Reste wie C_1-C_{28} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, Alkyl-aryl, Arylalkyl, Halogenalkyl, Halogenaryl mit jeweils 6 bis 20 C-Atomen im Aryl- und 1 bis 28 C-Atome im Alkylrest, C_3-C_{10} -Cycloalkyl, welches gegebenenfalls mit C_1-C_{10} -Alkylgruppen substituiert sein kann, Halogen, C_1-C_{28} -Alkoxy, C_6-C_{15} -Aryloxy, Silyl- oder Mercaptylgruppen

10 a für ganze Zahlen von 1 bis 6 und

z für ganze Zahlen von 0 bis 5 steht,

15 d der Differenz $a - z$ entspricht, wobei d jedoch größer oder gleich 1 ist.

Besonders geeignet sind Carboniumkationen, Oxoniumkationen und Sulfoniumkationen sowie kationische Übergangsmetallkomplexe. Insbesondere sind das Triphenylmethylkation, das Silberkation und das 1,1'-Dimethylferrocenylkation zu nennen. Bevorzugt besitzen sie nicht-koordinierende Gegenionen, insbesondere Borverbindungen wie sie auch in der WO 91/09882 genannt werden, bevorzugt Tetrakis(pentafluorophenyl)borat.

25 Salze mit nicht koordinierenden Anionen können auch durch Zusammengabe einer Bor- oder Aluminiumverbindung, z.B. einem Aluminiumalkyl, mit einer zweiten Verbindung, die durch Reaktion zwei oder mehrere Bor- oder Aluminiumatome verknüpfen kann, z.B. Wasser, und einer dritten Verbindung, die mit der Bor- oder Aluminiumverbindung eine ionisierende ionische Verbindung bildet, z.B. Triphenylchlormethan, oder optional einer Base, bevorzugt einer organischen stickstoffhaltigen Base, wie zum Beispiel einem Amin, einem Anilinderivat oder einem Stickstoffheterocyclus hergestellt werden. Zusätzlich kann eine vierte Verbindung, die ebenfalls mit der

30 Bor- oder Aluminiumverbindung reagiert, z.B. Pentafluorphenol, hinzugefügt werden.

Ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen haben vorzugsweise ebenfalls nicht-koordinierende Gegenionen. Als Brönstedsäure werden insbesondere protonierte Amin- oder Anilinderivate bevorzugt. Bevorzugte Kationen sind N,N-Dimethylanilinium, N,N-Dimethylcyclohexylammonium und N,N-Dimethylbenzylammonium sowie Derivate der beiden letztgenannten.

35 Auch Verbindungen mit anionischen Borheterocyclen, wie sie in der WO 9736937 beschrieben sind eignen sich als Komponente C), insbesondere Dimethylaniliniumboratabenzole oder Tritylboratabenzole.

Bevorzugte ionische Verbindungen C) enthalten Borate, welche mindestens zwei perfluorierte Arylreste tragen. Besonders bevorzugt sind N,N-Dimethylaniliniumtetrakis-(pentafluorophenyl)-borat und insbesondere N,N-Dimethyl-cyclohexylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, N,N-Dimethylbenzylammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat oder Trityltetrakis(pentafluorophenyl)borat.

Es können auch zwei oder mehrere Boratanionen und oder Borane miteinander oder ein Boratanion mit einem Boran miteinander verbunden sein, wie in dem Dianion $[(C_6F_5)_3B-C_6F_4-B(C_6F_5)_3]^{2-}$, dem Anion $[(C_6F_5)_3B-CN-B(C_6F_5)_3]^-$ oder das Boratanion kann über eine Brücke mit einer geeigneten funktionellen Gruppe auf der Trägeroberfläche gebunden sein.

Weitere geeignete aktivierende Verbindungen C) sind in der WO 00/31090 aufgelistet.

Die Menge an starken, neutralen Lewissäuren, ionischen Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionischen Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kationen beträgt bevorzugt 0,1 bis 20 Äquivalente, bevorzugt 1 bis 10 Äquivalente, bezogen auf den Monocyclopentadienylkomplex A).

Geeignete aktivierende Verbindungen C) sind auch Bor-Aluminium-Verbindungen wie Di-[bis-(pentafluorophenylboryl)]methylan. Entsprechende Bor-Aluminium-Verbindungen sind beispielsweise die in der WO 99/06414 offenbart.

Es können auch Gemische aller zuvor genannten aktivierenden Verbindungen C) eingesetzt werden. Bevorzugte Mischungen enthalten Aluminoxane, insbesondere Methylaluminoxan, und eine ionische Verbindung, insbesondere eine, die das Tetrakis(pentafluorophenyl)borat-Anion enthält, und/oder eine starke neutrale Lewissäure, insbesondere Tris(pentafluorophenyl)boran.

Vorzugsweise werden sowohl die Monocyclopentadienylkomplexe A) als auch die aktivierende Verbindungen C) in einem Lösungsmittel eingesetzt, wobei aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 20 C-Atomen, insbesondere Xylol, Toluol, Pentan, Hexan, Heptan oder Mischungen von diesen bevorzugt sind.

Des weiteren besteht die Möglichkeit eine aktivierende Verbindung C) einzusetzen, welche gleichzeitig als Träger B) verwendet werden kann. Derartige Systeme werden beispielsweise aus einem mit Zirkoniumalkoxid behandelten anorganischem Oxid und anschließender Chlorierung z.B. mit Tetrachlorkohlenstoff erhalten. Die Darstellung derartiger Systeme ist beispielsweise in der WO 01/41920 beschrieben.

Ein ebenfalls breites Produktspektrum kann durch Verwendung der erfindungsgemäßen Monocyclopentadienylkomplexe A) in Kombination mit mindestens einem weiteren für die Polymerisation von Olefinen geeigneten Katalysator D) erreicht werden. Daher können als optionale Kom-

ponente D) ein oder mehrere zur Olefinpolymerisation geeignete Katalysatoren im Katalysatorsystem verwendet werden. Als Katalysatoren D) kommen hierbei besonders klassische Ziegler Natta Katalysatoren auf der Basis von Titan und klassische Phillips Katalysatoren auf der Basis von Chromoxiden in Betracht.

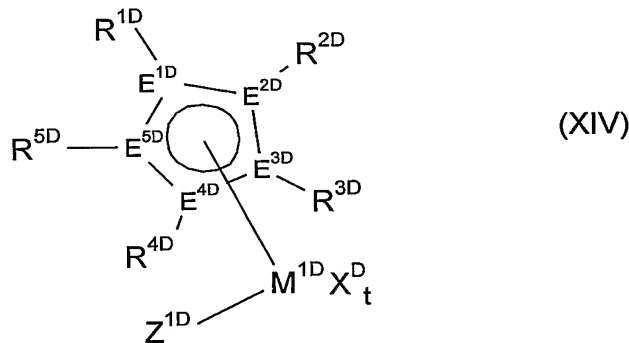
5

Als Komponente D) kommen prinzipiell alle organische Gruppen enthaltenden Verbindungen der Übergangsmetalle der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems oder der Lanthaniden in Betracht, die bevorzugt nach Reaktion mit den Komponenten C), in Anwesenheit von A) und optional B) und/oder E) für die Olefinpolymerisation aktive Katalysatoren bilden. Üblicherweise handelt es sich hierbei um Verbindungen, bei denen mindestens ein ein- oder mehrzähliger Ligand über Sigma- oder Pi-Bindung an das Zentralatom gebunden ist. Als Liganden kommen sowohl solche in Betracht, die Cyclopentadienylreste enthalten, als auch solche, die frei von Cyclopentadienylresten sind. In Chem. Rev. 2000, Vol. 100, Nr. 4 wird eine Vielzahl solcher für die Olefinpolymerisation geeigneter Verbindungen B) beschrieben. Weiterhin sind auch mehrkernige Cyclopentadienylkomplexe für die Olefinpolymerisation geeignet.

15

Besonders gut geeignete Komponenten D) sind auch solche mit mindestens einem Cyclopentadienyl-Liganden, die gemeinhin als Metallocenkomplexe bezeichnet werden. Hierbei eignen sich besonders Metallocenkomplexe der allgemeinen Formel (XIV)

20



25

30 in der die Substituenten und Indizes folgende Bedeutung haben:

M^{1D} Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, sowie Elemente der 3. Gruppe des Periodensystems und der Lanthaniden,

X^D Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, $-OR^{6D}$ oder $-NR^{6D}R^{7D}$, oder zwei Reste X^D für einen substituierten oder unsubstituierten Dienliganden, insbesondere einen 1,3-Dienliganden, stehen, und die Reste X^D gleich oder verschieden sind und gegebenenfalls miteinander verbunden sind,

40

$E^{1D}-E^{5D}$ Kohlenstoff oder maximal ein E^{1D} bis E^{5D} Phosphor oder Stickstoff, bevorzugt Kohlenstoff

t 1, 2 oder 3 ist, wobei t entsprechend der Wertigkeit von M^{1D} den Wert aufweist, bei dem der Metallocenkomplex der allgemeinen Formel (XIV) ungeladen vorliegt,

wobei

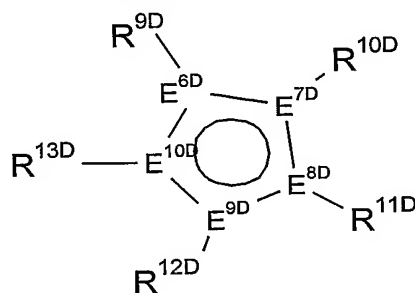
R^{6D} und R^{7D} C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl, Fluoralkyl oder Fluoraryl mit jeweils 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest bedeuten und

R^{1D} bis R^{5D} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{22} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, die ihrerseits durch C_1-C_{10} -Alkyl substituiert sein können, C_2-C_{22} -Alkenyl, C_6-C_{22} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 16 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 21 C-Atomen im Arylrest, NR^{8D}_2 , $N(SiR^{8D}_3)_2$, OR^{8D} , $OSiR^{8D}_3$, SiR^{8D}_3 , wobei die organischen Reste $R^{1D}-R^{5D}$ auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste $R^{1D}-R^{5D}$, insbesondere vicinale Reste, auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste $R^{1D}-R^{5D}$ zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus verbunden sein können, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, mit

R^{8D} gleich oder verschieden C_1-C_{10} -Alkyl, C_3-C_{10} -Cycloalkyl, C_6-C_{15} -Aryl, C_1-C_4 -Alkoxy oder C_6-C_{10} -Aryloxy sein kann und

Z^{1D} für X^D oder

steht,



wobei die Reste

R^{9D} bis R^{13D} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{22} -Alkyl, 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl oder Cycloalkenyl, die ihrerseits durch C_1-C_{10} -Alkyl substituiert sein können, C_2-C_{22} -Alkenyl, C_6-C_{22} -Aryl, Arylalkyl mit 1 bis 16 C-Atomen im Alkylrest und 6-21 C-Atomen im Arylrest, NR^{14D}_2 , $N(SiR^{14D}_3)_2$, OR^{14D} , $OSiR^{14D}_3$, SiR^{14D}_3 , wobei die organischen Reste $R^{9D}-R^{13D}$ auch durch Halogene substituiert sein können und/oder je zwei Reste $R^{9D}-R^{13D}$, insbesondere vicinale Reste, auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste $R^{9D}-R^{13D}$ zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus verbunden

den sein können, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält, mit

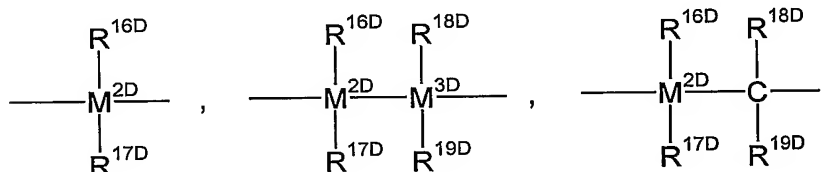
R^{14D} gleich oder verschieden C_1-C_{10} -Alkyl, C_3-C_{10} -Cycloalkyl, C_6-C_{15} -Aryl, C_1-C_4 -Alkoxy oder C_6-C_{10} -Aryloxy bedeuten,

$E^{6D}-E^{10D}$ Kohlenstoff oder maximal ein E^{6D} bis E^{10D} Phosphor oder Stickstoff, bevorzugt Kohlenstoff

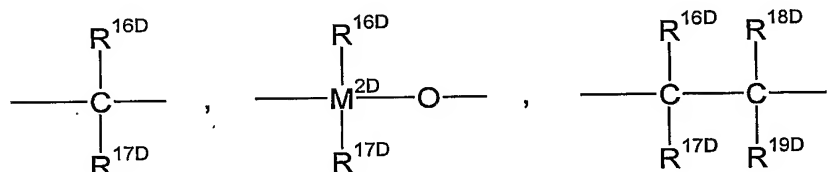
10 oder wobei die Reste R^{4D} und Z^{1D} gemeinsam eine Gruppierung $-R^{15D}_v-A^{1D}-$ bilden, in der

R^{15D}

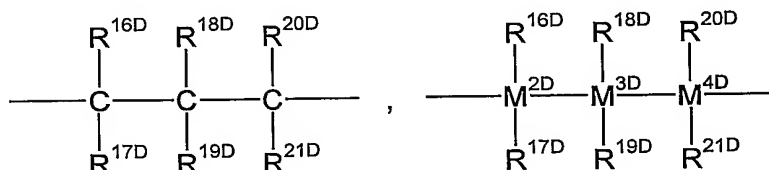
15



20



25



$= BR^{16D}, = BNR^{16D}R^{17D}, = AIR^{16D}, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO_2, = NR^{16D},$

30 $= CO, = PR^{16D}$ oder $= P(O)R^{16D}$ ist,

wobei

$R^{16D}-R^{21D}$

35

gleich oder verschieden sind und jeweils ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Trimethylsilylgruppe, eine C_1-C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1-C_{10} -Fluoral-
kylgruppe, eine C_6-C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6-C_{10} -Arylgruppe, eine C_1-C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_7-C_{15} -Alkylaryloxygruppe, eine C_2-C_{10} -
Alkenylgruppe, eine C_7-C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8-C_{40} -Arylalkenylgruppe
oder eine C_7-C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder wobei zwei benachbarte
Reste jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen 4 bis 15 C-Atome
aufweisenden gesättigten oder ungesättigten Ring bilden, und

40

oder ungesättigten Ring bilden, und

$M^{2D}-M^{4D}$

Silicium, Germanium oder Zinn ist, bevorzugt Silicium

5 A^{1D}

$—O—$, $—S—$, $\begin{array}{c} \diagup \\ NR^{22D} \\ \diagdown \end{array}$, $\begin{array}{c} \diagup \\ PR^{22D} \\ \diagdown \end{array}$, $=O$, $=S$, $=NR^{22D}$, $—O—R^{22D}$,
 $—NR^{22D}_2$, $—PR^{22D}_2$ oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem bedeuten, mit

10 R^{22D}

unabhängig voneinander C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, C_3-C_{10} -Cycloalkyl, C_7-C_{18} -Alkylaryl oder $Si(R^{23D})_3$,

R^{23D}

Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{15} -Aryl, das seinerseits mit C_1-C_4 -Alkylgruppen substituiert sein kann oder C_3-C_{10} -Cycloalkyl,

15

v

1 oder im Fall von A^{1D} gleich ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem auch 0

oder wobei die Reste R^{4D} und R^{12D} gemeinsam eine Gruppierung $-R^{15D}-$ bilden.

20

A^{1D} kann z.B. zusammen mit der Brücke R^{15D} ein Amin, Ether, Thioether oder Phosphin bilden.

A^{1D} kann aber auch ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches aromatisches Ringsystem darstellen, welches neben Kohlenstoffringgliedern Heteroatome aus der Gruppe Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff und Phosphor enthalten kann. Beispiele für 5-Ring Heteroarylgruppen, welche neben Kohlenstoffatomen ein bis vier Stickstoffatome und/oder ein Schwefel- oder Sauerstoffatom als Ringglieder enthalten können, sind 2-Furyl, 2-Thienyl, 2-Pyrrolyl, 3-Is-

25

oxazolyl, 5-Isoxazolyl, 3-Isotiazolyl, 5-Isotiazolyl, 1-Pyrazolyl, 3-Pyrazolyl, 5-Pyrazolyl, 2-Oxazolyl, 4-Oxazolyl, 5-Oxazolyl, 2-Thiazolyl, 4-Thiazolyl, 5-Thiazolyl, 2-Imidazolyl, 4-Imidazolyl, 5-Imidazolyl, 1,2,4-Oxadiazol-3-yl, 1,2,4-Oxadiazol-5-yl, 1,3,4-Oxadiazol-2-yl oder 1,2,4-Tri-

30

azol-3-yl. Beispiele für 6-gliedrige Heteroarylgruppen, welche ein bis vier Stickstoffatome und/oder ein Phosphoratom enthalten können, sind 2-Pyridinyl, 2-Phosphabenzolyl 3-Pyridazinyl, 2-Pyrimidinyl, 4-Pyrimidinyl, 2-Pyrazinyl, 1,3,5-Triazin-2-yl und 1,2,4-Triazin-3-yl, 1,2,4-Triazin-5-yl oder 1,2,4-Triazin-6-yl. Die 5-Ring und 6-Ring Heteroarylgruppen können hierbei auch durch C_1-C_{10} -Alkyl, C_6-C_{10} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-10 C-Atomen im Aryl-

35

rest, Trialkylsilyl oder Halogenen, wie Fluor, Chlor oder Brom substituiert oder mit ein oder mehreren Aromaten oder Heteroaromaten kondensiert sein. Beispiele für benzokondensierte 5-gliedrige Heteroarylgruppen sind 2-Indolyl, 7-Indolyl, 2-Cumaronyl, 7-Cumaronyl, 2-Thionaphthenyl, 7-Thionaphthenyl, 3-Indazolyl, 7-Indazolyl, 2-Benzimidazolyl oder 7-Benzimidazolyl. Beispiele für benzo-kondensierte 6-gliedrige Heteroarylgruppen sind 2-Chinolyl, 8-Chinolyl, 3-Cinnolyl, 8-Cinnolyl,

40

1-Phthalazyl, 2-Chinazolyl, 4-Chinazolyl, 8-Chinazolyl, 5-Chinoxalyl, 4-Acridyl, 1-Phenanthridyl oder 1-Phenazyl. Bezeichnung und Nummerierung der Heterocyclen wurde aus L.Fieser und M. Fieser, Lehrbuch der organischen Chemie, 3. neubearbeitete Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1957 entnommen.

5

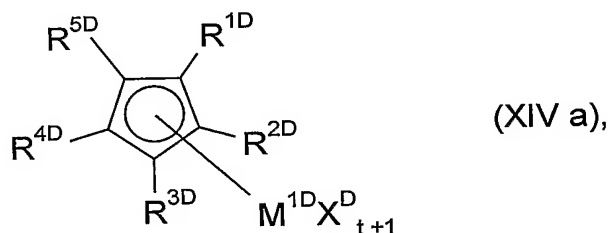
Bevorzugt sind die Reste X^D in der allgemeinen Formel (XIV) gleich, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom, C_1 bis C_7 -Alkyl, oder Aralkyl, insbesondere Chlor, Methyl oder Benzyl.

10

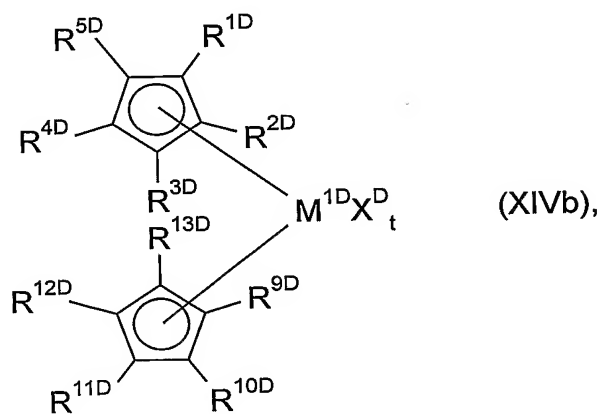
Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium oder Chrom, bevorzugt ist.

Von den Metallocenkomplexen der allgemeinen Formel (XIV) sind

15

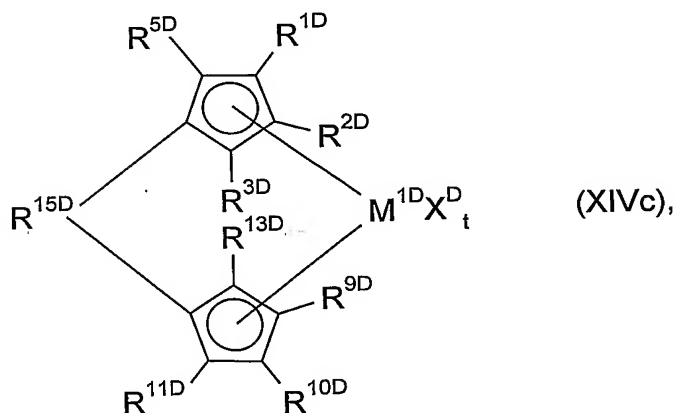


20



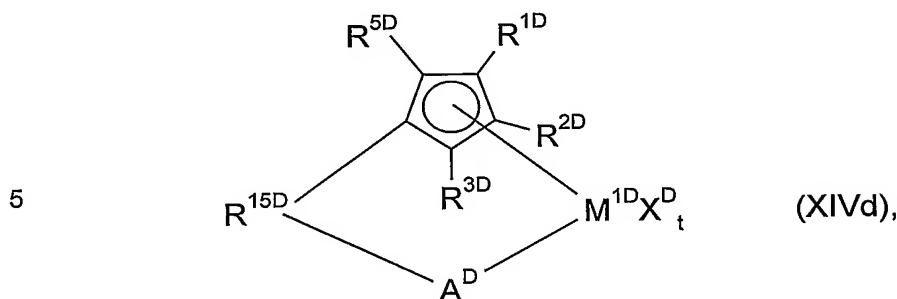
25

30



35

40



bevorzugt.

10 Von den Verbindungen der Formel (XIVa) sind insbesondere diejenigen bevorzugt, in denen

M^{1D} Titan, Vanadium oder Chrom

X^D Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl, Phenyl, Alkoxy oder Aryloxy

t die Zahl 1 oder 2 und

15 R^{1D} bis R^{5D} Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl oder zwei benachbarte R^{1D} bis R^{5D} eine substituierte oder unsubstituierte Benzogruppe bedeuten.

Von den Verbindungen der Formel (XIVb) sind als bevorzugt diejenigen zu nennen, bei denen

M^{1D} für Titan, Zirkon, Vanadium, Hafnium oder Chrom steht,

20 X^D Fluor, Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl oder Benzyl bedeuten, oder zwei Reste X^D für einen substituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen,

t 0 für Chrom, ansonsten 1 oder 2, bevorzugt 2

R^{1D} bis R^{5D} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_6 - C_8 -Aryl, NR^{8D}_2 , $OSiR^{8D}_3$ oder $Si(R^{8D})_3$ und

R^{9D} bis R^{13D} Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder C_6 - C_8 -Aryl, NR^{14D}_2 , $OSiR^{14D}_3$ oder $Si(R^{14D})_3$

25 oder jeweils zwei Reste R^{1D} bis R^{5D} und/oder R^{9D} bis R^{13D} zusammen mit dem C_5 -Ring ein Indenyl, Fluorenyl- oder substituiertes Indenyl- oder Fluorenyl-System bedeuten.

Insbesondere sind die Verbindungen der Formel (XIVb) geeignet, in denen die Cyclopentadienylreste gleich sind.

30 Beispiele für besonders geeignete Verbindungen D) der Formel (XIVb) sind u.a.:

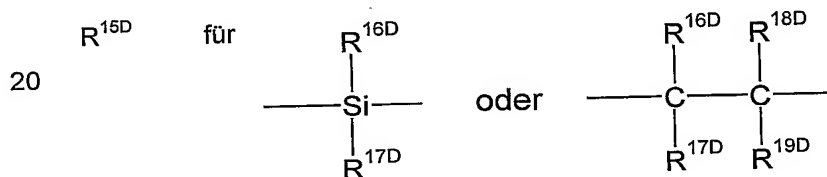
Bis(cyclopentadienyl)chrom, Bis(indenyl)titandichlorid, Bis(fluorenyl)titandichlorid, Bis(tetrahydroindenyl)titandichlorid, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)titandichlorid, Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)titandichlorid, Bis(trimethoxysilylcyclopentadienyl)titandichlorid, Bis(isobutylcyclopentadienyl)titandichlorid,

35 Bis(3-butenylcyclopentadienyl)titandichlorid, Bis(methylcyclopentadienyl)titandichlorid, Bis(1-,3-di-tert.butylcyclopentadienyl)titandichlorid, Bis(trifluoromethylcyclopentadienyl)titandichlorid, Bis(tert.butylcyclopentadienyl)titandichlorid, Bis(n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid, Bis(phenylcyclopentadienyl)titandichlorid, Bis(N,N-dimethylaminomethylcyclopentadienyl)titandichlorid, Bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)titandichlorid, Bis(1-methyl-3-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid,

40 Bis(1-methyl-3-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid, (Cyclopentadienyl)(methylcyclopentadienyl)titandichlorid, (Cyclopentadienyl)-

(n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid, (Methylcyclopentadienyl)(n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid, (Cyclopentadienyl)(1-methyl-3-n-butylcyclopentadienyl)titandichlorid, Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(pentamethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(ethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(isobutylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(tert.butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(3-butenylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(trifluoromethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(phenylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(1,3-dimethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(1-n-butyl-3-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(1,3-ditert.butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(tetramethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Bis(fluorenyl)zirkoniumdichlorid, (Cyclopentadienyl)(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, (Cyclopentadienyl)(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, (Methylcyclopentadienyl)(n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, (Cyclopentadienyl)(1-methyl-3-n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Bis(trimethoxysilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid und Bis(trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Von den Verbindungen der Formel (XIVc) sind diejenigen besonders geeignet, in denen



steht

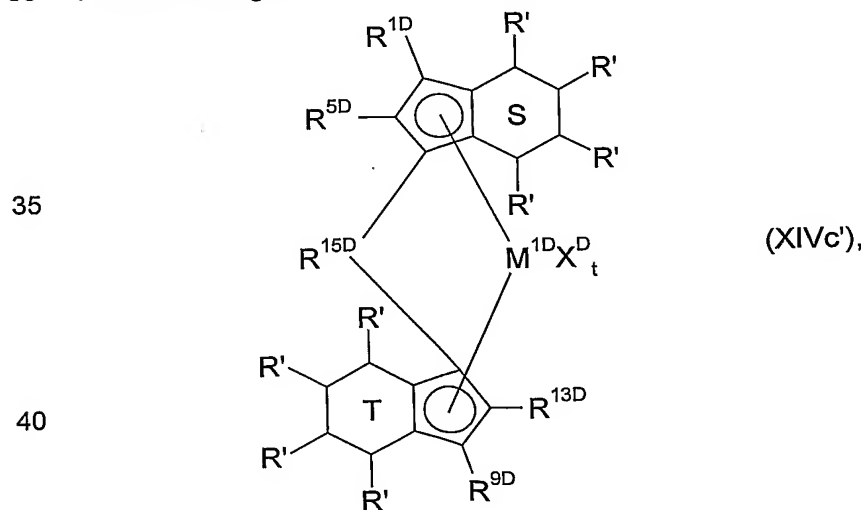
25 oder = BR^{16D} oder = $BNR^{16D}R^{17D}$ bedeuten,

M^{1D}

X^D

für Titan, Zirkon oder Hafnium, insbesondere Zirkon und gleich oder verschieden für Chlor, C_1 - C_4 -Alkyl, Benzyl, Phenyl oder C_7 - C_{15} -Alkylaryloxy stehen.

30 Insbesondere geeignete Verbindungen der Formel (XIVc) sind solche der Formel (XIVc')



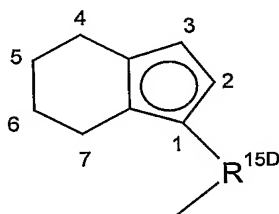
in der

die Reste R' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl oder C₃-C₁₀-Cycloalkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Isopropyl oder Cyclohexyl, C₆-C₂₀-Aryl, bevorzugt Phenyl, Naphthyl
 5 oder Mesityl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl, bevorzugt 4-tert.-Butylphenyl oder 3,5-Di-tert.-butylphenyl, oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl bedeuten,

R^{5D} und R^{13D} gleich oder verschieden sind und für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, bevorzugt Methyl, Ethyl, Isopropyl, n-Propyl, n-Butyl, n-Hexyl oder tert.-Butyl, stehen,

10 und die Ringe S und T gleich oder verschieden, gesättigt, ungesättigt oder teilweise gesättigt sind.

Die Indenyl- bzw. Tetrahydroindenylliganden der Metallocene der Formel (XIVc') sind bevorzugt
 15 in 2-, 2,4-, 4,7-, 2,4,7-, 2,6-, 2,4,6-, 2,5,6-, 2,4,5,6- oder 2,4,5,6,7-Stellung, insbesondere in 2,4-Stellung substituiert, wobei für den Substitutionsort die folgende Nomenklatur gilt:



Als Komponente D) werden ausserdem bevorzugt verbrückte Bis-Indenyl-Komplexe in der Rac- oder Pseudo-Rac-Form eingesetzt, wobei es sich bei der pseudo-Rac-Form um solche Komplexe
 25 handelt, bei denen die beiden Indenyl-Liganden ohne Berücksichtigung aller anderen Substituenten des Komplexes relativ zueinander in der Rac-Anordnung stehen.

Weitere Beispiele für besonders geeignete Katalysatoren D) (XIVc) und (XIVc') sind u.a.

30 Methylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Methylenbis(3-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Methylenbis(3-n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Methylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Methylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Isopropylidenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Isopropylidenbis(3-trimethylsilylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Isopropylidenbis(3-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Isopropylidenbis(3-n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Isopropylidenbis(3-phenylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Iso-
 35 propylidenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Isopropylidenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid, Tetramethylethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis-
 40 (tetramethylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(3-trimethylsilylcyclopenta-

dienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(3-methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Di-
 methylsilandiylbis(3-n-butylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-
 methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(3-tert.butyl-5-ethylcyclopenta-
 dienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsila-
 5 diylbis(2-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-tert.butylindenyl)zirkonium-
 dichlorid, Diethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdibromid, Dimethylsilandiylbis(3-methyl-5-
 methylcyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(3-ethyl-5-isopropylcyclopentadi-
 enyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl-
 bis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)-
 10 zirkoniumdichlorid, Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid, Me-
 thylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid, Diphenylsilandiylbis(2-methyl-
 4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid, Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdi-
 chlorid, Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-
 phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdi-
 15 chlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsila-
 ndiylbis(2-ethyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(1-
 naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-i-butyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-zir-
 koniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-(9-phenanthryl)-indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2,7-
 20 dimethyl-4-isopropylindenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylin-
 denyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4[p-trifluormethylphenyl]indenyl)-zirko-
 niumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[3',5'-dimethylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid, Diethylsilandiyl-
 bis(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-
 25 [4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-propyl-4-[4'-tert.butylphe-
 nyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-
 zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-n-butyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlo-
 rid, Dimethylsilandiylbis(2-hexyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsila-
 ndiyl(2-isopropyl-4-phenyl-indenyl)-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsila-
 30 ndiyl(2-isopropyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)-(2-methyl-4-(1-naphthyl)-indenyl)zirkoniumdichlorid,
 Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]-
 indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-ethyl-
 4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butyl-
 phenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[3',5'-bis-tert.butylphenyl]indenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsila-
 35 ndiyl(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[1'-naphthyl]indenyl)zirkoniumdi-
 chlorid und Ethylen(2-isopropyl-4-[4'-tert.butylphenyl]indenyl)-(2-methyl-4-[4'-tert.butylphenyl]-
 indenyl)zirkoniumdichlorid, sowie die entsprechenden Dimethyl-, Monochloromono(alkylaryloxy)-
 und Di-(alkylaryloxy)-zirkoniumverbindungen. Die Komplexe werden bevorzugt in der rac-Form
 eingesetzt.

Die Synthese derartiger Komplexverbindungen kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, wobei die Umsetzung der entsprechend substituierten, cyclischen Kohlenwasserstoffanionen mit Halogeniden von Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal oder Chrom, bevorzugt ist. Beispiele für entsprechende Herstellungsverfahren sind u.a. im Journal of Organometallic

5 Chemistry, 369 (1989), 359-370 beschrieben.

Bei den Verbindungen der allgemeinen Formel (XIVd) sind als besonders geeignet diejenigen zu nennen, in denen

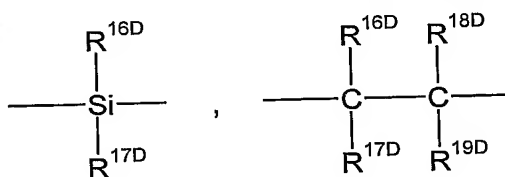
M^{1D}

Titan oder Zirkonium, insbesondere Titan, ist und

10 X^D

für Chlor, C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl stehen oder zwei Reste X^D für einen substituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen,

R^{15D}



15

oder = BR^{16D} oder = $BNR^{16D}R^{17D}$ bedeuten,

A^{1D}

für $-O-$, $-S-$ oder >NR^{22D} steht,

20

t

für 1 oder 2, bevorzugt 2 steht,

R^{1D} bis R^{3D} und R^{5D}

für Wasserstoff, C_1-C_{10} -Alkyl, bevorzugt Methyl, C_3-C_{10} -Cycloalkyl, C_6-C_{15} -Aryl NR^{8D}_2 oder $Si(R^{8D})_3$ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen, wobei besonders bevorzugt alle R^{1D} bis R^{3D} und R^{5D} Methyl sind.

25

Besonders geeignete Komplexe D) der Formel (XIVd) sind hierbei Dimethylsilandiyl(tetramethylcyclopentadienyl)(phenylamino)titandichlorid, Dimethylsilandiyl(tetramethylcyclopentadienyl)-(benzylamino)titandichlorid, Dimethylsilandiyl(tetramethylcyclopentadienyl)(tert.butyl-amino)-titandichlorid, Dimethylsilandiyl(tetramethylcyclopentadienyl)(adamantyl)titandichlorid oder Dimethylsilandiyl(indenyl)(tert.butylamino)titandichlorid.

30

Eine andere Gruppe von Verbindungen der Formel (XIVd), die besonders geeignet sind, die die-

35

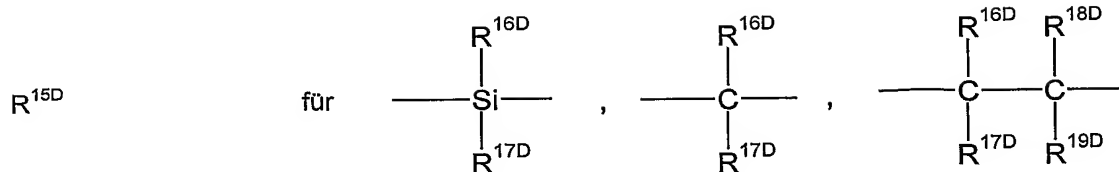
M^{1D}

für Titan, Vanadium oder Chrom, bevorzugt in der Oxidationsstufe III und

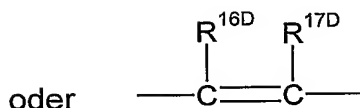
X^D

für Chlor, C_1-C_4 -Alkyl oder Phenyl stehen oder zwei Reste X^D für einen substituierten oder unsubstituierten Butadienliganden stehen,

40



5



bedeuten,

10 A^{1D}

für —O—R^{22D}, —NR^{22D}₂, —PR^{22D}₂ oder ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches, insbesondere heteroaromatisches Ringsystem steht,

v

1 oder im Fall von A^{1D} gleich ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heterocyclisches Ringsystem 0 oder 1 und

15

R^{1D} bis R^{3D} und R^{5D}

für Wasserstoff, C₁-C₁₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₆-C₁₅-Aryl oder Si(R^{8D})₃ stehen, oder wobei zwei benachbarte Reste für 4 bis 12 C-Atome aufweisende cyclische Gruppen stehen.

20

In einer bevorzugten Ausführungsform ist A^{1D} hierin ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem und M^{1D} Chrom. Ganz besonders bevorzugt ist A^{1D} ein unsubstituiertes oder substituiertes, z.B. alkylsubstituiertes, insbesondere in Position 8 oder 2 verknüpft substituiertes oder unsubstituiertes Chinolyl oder Pyridyl und v gleich 0, z.B.

25

8-Chinolyl, 8-(2-Methylchinolyl), 8-(2,3,4-Trimethylchinolyl), 8-(2,3,4,5,6,7-Hexamethylchinolyl), v gleich 0 und M^{1D} gleich Chrom. Bevorzugte Katalysatoren D) dieser Art sind 1-(8-Chinolyl)-2-methyl-4-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-3-isopropyl-5-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)tetrahydroindenylnchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)indenylnchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-methylindenylnchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-isopropylindenylnchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-ethylindenylnchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-tert.butylindenylnchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-benzindenylnchrom(III)dichlorid, 1-(8-Chinolyl)-2-methylbenzindenylnchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methyl-4-methylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))tetrahydroindenylnchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))indenylnchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methylindenylnchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-isopropylindenylnchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-ethylindenylnchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-tert.butylindenylnchrom(III)dichlorid, 1-(8-(2-Methylchinolyl))-benzindenylnchrom(III)dichlorid, 1-(2-Pyridyl-

40

methyl)indenylchrom(III)dichlorid oder 1-(8-(2-Methylchinolyl))-2-methylbenzindenylchrom(III)-dichlorid.

- 5 Weiterhin bevorzugt wegen der einfachen Darstellbarkeit ist die Kombination von R^{15D} gleich $CH=CH$ oder 1,2-Phenylen mit A^{1D} gleich NR^{22D}_2 , als auch R^{15D} gleich CH_2 , $C(CH_3)_2$ oder $Si(CH_3)_2$ und A^{1D} gleich unsubstituiertes oder substituiertes 2- oder 8-Chinolyl oder unsubstituiertes oder substituiertes 2-Pyridyl.

- 10 Die Herstellung derartiger funktioneller Cyclopentadienyl-Liganden ist seit langer Zeit bekannt. Verschiedene Synthesewege für diese Komplexliganden werden z.B. von M. Enders et. al. In Chem. Ber. (1996), 129, 459-463 oder P. Jutzi und U. Siemeling in J. Orgmet. Chem. (1995), 500, 175-185 beschrieben.

- 15 Die Metallkomplexe, insbesondere die Chromkomplexe, lassen sich auf einfache Weise erhalten, wenn man die entsprechenden Metallsalze wie z.B. Metallchloride mit dem Ligandanion umsetzt (z.B. analog zu den Beispielen in DE-A-19710615).

- 20 Weitere geeignete Katalysatoren D) sind Metallocene, mit mindestens einem Liganden, der aus einem Cyclopentadienyl oder Heterocyclopentadienyl mit einem ankondensierten Heterocyclus gebildet wird, wobei die Heterocyclen bevorzugt aromatisch sind und Stickstoff und/oder Schwefel enthalten. Derartige Verbindungen sind beispielsweise in der WO 98/22486 beschrieben. Dies sind insbesondere Dimethylsilandiyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)-(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-4-hydroazulenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-4-hydroazulenyl)zirkoniumdichlorid, Bis(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)zirkoniumdichlorid oder (Indenyl)(2,5-dimethyl-N-phenyl-4-azapentalen)zirkoniumdichlorid.

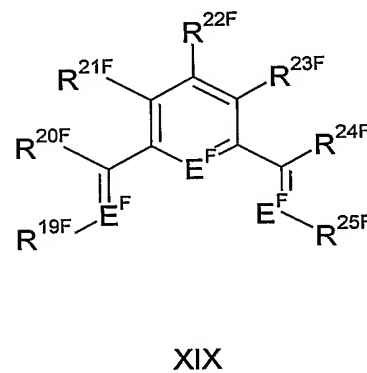
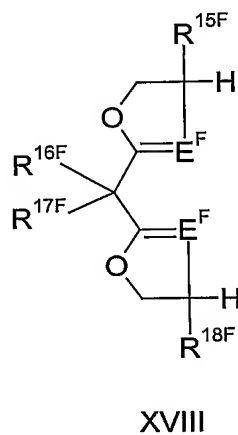
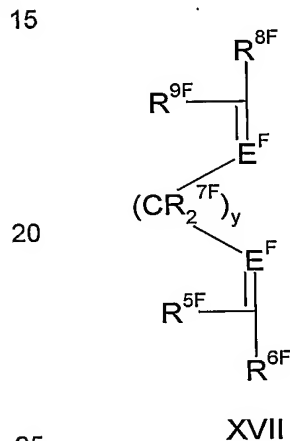
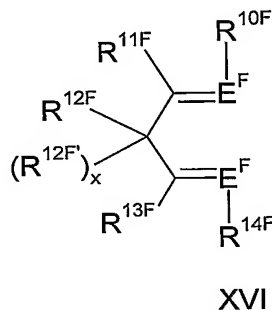
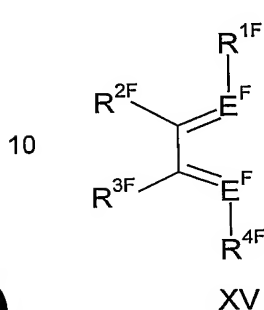
- 30 Des weiteren sind Systeme als Katalysatoren D) geeignet, worin eine Metallocenverbindung beispielsweise mit einem anorganischem Oxid, welches mit Zirkoniumalkoxid behandelt wurde und anschliessend chloriert, beispielsweise mit Tetrachlorkohlenstoff, kombiniert wird. Die Darstellung derartiger Systeme ist beispielsweise in der WO 01/41920 beschrieben.

- 35 Geeignete Katalysatoren D) sind außerdem Imidochromverbindungen, worin Chrom als strukturelles Merkmal mindestens eine Imidogruppe trägt. Diese Verbindungen und deren Herstellung sind z.B. in der WO 01/09148 beschrieben.

- 40 Weitere geeignete Komponenten D) sind Übergangsmetallkomplexe mit einem dreizähligen macrocyclischen Liganden, insbesondere substituierten und unsubstituierten 1,3,5-Triazacyclohexanen und 1,4,7-Triazacyclononanen. Bei dieser Art von Katalysatoren sind ebenfalls die Chromkomplexe bevorzugt. Bevorzugte Katalysatoren dieser Art sind [1,3,5-Tri(methyl)-1,3,5-Tri-

azacyclohexan]chromtrichlorid, [1,3,5-Tri(ethyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid, [1,3,5-Tri(octyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid, [1,3,5-Tri(dodecyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid und [1,3,5-Tri(benzyl)-1,3,5-Triazacyclohexan]chromtrichlorid.

- 5 Geeignete Katalysatoren D) sind weiterhin zum Beispiel Übergangsmetallkomplexe mit mindestens einem Liganden der allgemeinen Formeln XV bis XIX,



25 wobei das Übergangsmetall ausgewählt ist aus den Elementen Ti, Zr, Hf, Sc, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Co, Ni, Pd, Pt oder ein Element der Seltenerd-Metalle. Bevorzugt sind hierbei Verbindungen mit Nickel, Eisen, Kobalt und Palladium als Zentralmetall.

30 E^F ist ein Element der 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente bevorzugt N oder P, wobei N besonders bevorzugt ist. Die zwei oder drei Atome E^F in einem Molekül können dabei gleich oder verschieden sein.

35 Die Reste R^{1F} bis R^{25F} , die innerhalb eines Ligandensystems XV bis XIX gleich oder verschieden sein können, stehen dabei für folgende Gruppen:

40 R^{1F} und R^{4F}

unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, bevorzugt sind dabei Kohlenwasserstoffreste

bei denen das dem Element E^F benachbarte Kohlenstoffatom mindestens mit zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist,

- 5 R^{2F} und R^{3F} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei R^{2F} und R^{3F} auch zusammen ein Ringsystem bilden können, in dem auch ein oder mehrere Heteroatome vorhanden sein können,
- 10 R^{6F} und R^{8F} unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
- 15 R^{5F} und R^{9F} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
wobei R^{6F} und R^{5F} bzw. R^{8F} und R^{9F} auch zusammen ein Ringsystem bilden können,
- 20 R^{7F} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei zwei R^{7F} auch zusammen ein Ringsystem bilden können,
- 25 R^{10F} und R^{14F} unabhängig voneinander für Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
- 30 R^{11F} , R^{12F} , $R^{12F'}$ und R^{13F} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff oder substituierte Kohlenwasserstoffreste, wobei auch zwei oder mehr geminale oder vicinale Reste R^{11A} , R^{12A} , $R^{12A'}$ und R^{13A} zusammen ein Ringsystem bilden können,
- 35 R^{15F} und R^{18F} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
- R^{16F} und R^{17F} unabhängig voneinander für Wasserstoff, Kohlenwasserstoff- oder substituierte Kohlenwasserstoffreste,
- 40 R^{19F} und R^{25F} unabhängig voneinander C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, wobei die organischen Reste R^{19F} und R^{25F} auch durch Halogene substituiert sein können,

$R^{20F}-R^{24F}$

unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{26F}_3 bedeutet, wobei die organischen Reste $R^{20F}-R^{24F}$ auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste $R^{20F}-R^{24F}$ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

 R^{26F}

unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{26F} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können.

x

geladen ist und

für 0 oder 1, wobei der komplex der Formel (XVI) für x gleich 0 negativ

y

für eine ganze Zahl zwischen 1 und 4 bevorzugt 2 oder 3.

Besonders geeignete sind Übergangsmetallkomplexe mit Fe, Co, Ni, Pd oder Pt als Zentralmetall und Liganden der Formel (XV). Besonders bevorzugt sind Diiminkomplexe des Ni oder Pd, z.B.:

Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladiumdichlorid, Di(di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid, Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-dimethyl-diazabutadien-palladium-dimethyl, Di(2,6-di-i-propyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladiumdichlorid, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dimethyl, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl, Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dichlorid, Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid, Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dimethyl, Di(2-methyl-phenyl)-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl, Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dichlorid, Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dichlorid, Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-palladium-dimethyl, Diphenyl-2,3-dimethyl-diazabutadien-nickel-dimethyl, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphten-palladium-dichlorid, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphten-nickel-dichlorid, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphten-palladium-dimethyl, Di(2,6-dimethyl-phenyl)-azanaphten-nickel-dimethyl, 1,1'-Dipyridyl-palladium-dichlorid, 1,1'-Dipyridyl-nickel-dichlorid, 1,1'-Dipyridyl-palladium-dimethyl, 1,1'-Dipyridyl-nickel-dimethyl.

Besonders geeignete Verbindungen (XIX) sind auch solche, die in J. Am. Chem. Soc. 120, S. 4049 ff. (1998), J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 849 und WO 98/27124 beschrieben sind. E^F ist bevorzugt Stickstoff und R^{19F} und R^{25F} sind in (XIX) bevorzugt Phenyl, Naphthyl, Biphenyl,

Anthranyl, o-, m-, p-Methylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, oder 2,6-Dimethylphenyl, -Dichlorphenyl, oder -Dibromphenyl, 2-Chlor-6-methylphenyl, 2,3,4-, 2,3,5-, 2,3,6-, 2,4,5-, 2,4,6- oder 3,4,5-Trimethylphenyl, insbesondere 2,3- oder 2,6-Dimethylphenyl, -Diisopropylphenyl, -Dichlorphenyl, oder -Dibromphenyl und 2,4,6-Trimethylphenyl. Gleichzeitig sind R^{20F} und R^{24F} bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, Benzyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff oder Methyl. R^{21F} und R^{23F} sind bevorzugt Wasserstoff und R^{22F} bevorzugt Wasserstoff, Methyl, Ethyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff. Bevorzugt sind Komplexe der Liganden F-XIX mit Übergangsmetallen Fe, Co oder Ni, insbesondere Fe. Besonders bevorzugt sind 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4-dimethylphenylimin)eisendichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylphenylimin)eisendichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2-chlor-6-methylphenyl)eisendichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylphenylimin)eisendichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-dichlorphenylimin)eisendichlorid, 2,6-Pyridindicarboxaldehydbis(2,6-diisopropylphenylimin)eisendichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4-dimethylphenylimin)cobaltdichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2,4,6-trimethylphenylimin)cobaltdichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2-chlor-6-methylphenyl)cobaltdichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-diisopropylphenylimin)cobaltdichlorid, 2,6-Diacetylpyridinbis(2,6-dichlorphenylimin)cobaltdichlorid und 2,6-Pyridindicarboxaldehydbis(2,6-diisopropylphenylimin)cobaltdichlorid.

Als Katalysatoren D) können auch Iminophenolat-Komplexe verwendet werden, wobei die Liganden beispielsweise ausgehend von substituierten oder unsubstituierten Salicylaldehyden und primären Aminen, insbesondere substituierten oder unsubstituierten Arylaminen, hergestellt werden. Auch Übergangsmetallkomplexe mit Pi-Liganden, die im Pi-System ein oder mehrere Heteroatome enthalten, wie beispielsweise der Boratabenzolligand, das Pyrrolylanion oder das Phospholyanion, lassen sich als Katalysatoren D) einsetzen.

Des weiteren sind als Katalysatoren D) Komplexe geeignet die zwei oder dreizählige chelatisierende Liganden besitzen. Bei derartigen Liganden ist beispielsweise eine Ether- mit einer Amin- oder Amid-Funktionalität oder ein Amid mit einem Heteroaromaten wie Pyridin verknüpft.

Durch derartige Kombinationen von Komponenten A) und D) können z.B. bimodale Produkte hergestellt oder in situ Comonomer erzeugt werden. Bevorzugt wird hierbei mindestens Monocyclopentadienylkomplex A) in Gegenwart von mindestens einem weiteren, für die Polymerisation von Olefinen üblichen Katalysator D) und gewünschtenfalls ein oder mehreren aktivierende Verbindungen C) verwendet. Hierbei sind je nach Katalysatorkombinationen A) und D) ein oder mehrere aktivierende Verbindungen C) vorteilhaft. Die Polymerisationskatalysatoren D) können ebenfalls geträgert sein und gleichzeitig oder in einer beliebigen Reihenfolge mit dem erfindungsgemäßen Komplex A) verwendet werden. Dabei können der Monocyclopentadienylkomplex A) und die Polymerisationskatalysatoren D) beispielsweise zusammen auf einem Träger B) oder verschiedenen Trägern B) aufgebracht sein. Als Komponente D) können auch Mischungen verschiedener Katalysatoren eingesetzt werden. Das molare Verhältnis von Übergangsmetallkom-

plex A) zu Polymerisationskatalysator D) liegt üblicherweise im Bereich von 1:100 bis 100:1, bevorzugt von 1:10 bis 20:1 und besonders bevorzugt von 1:1 bis 10:1.

Das Katalysatorsystem kann als weitere Komponente E) zusätzlich noch eine Metallverbindung
5 der allgemeinen Formel (XX),



10 in der

M^G Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, Zink
insbesondere Li, Na, K, Mg, Bor, Aluminium oder Zn bedeutet,

15 R^{1G} Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl oder Arylalkyl mit jeweils 1 bis 10 C-Atom im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest,

20 R^{2G} und R^{3G} Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_6 - C_{15} -Aryl, Alkylaryl, Arylalkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 20 C-Atomen im Alkylrest und 6 bis 20 C-Atomen im Arylrest, oder Alkoxy mit C_1 - C_{10} -Alkyl oder C_6 - C_{15} -Aryl,

r^G eine ganze Zahl von 1 bis 3

und

25 s^G und t^G ganze Zahlen von 0 bis 2 bedeuten, wobei die Summe $r^G + s^G + t^G$ der Wertigkeit von M^G entspricht,

30 enthalten, wobei die Komponente E) nicht identisch mit der Komponente C) ist. Es können auch Mischungen verschiedener Metallverbindungen der Formel (XX) eingesetzt werden.

Von den Metallverbindungen der allgemeinen Formel (XX) sind diejenigen bevorzugt, in denen
 M^G Lithium, Magnesium, Bor oder Aluminium bedeutet und

35 R^{1G} für C_1 - C_{20} -Alkyl stehen.

Besonders bevorzugte Metallverbindungen der Formel (XX) sind Methyllithium, Ethyllithium, n-Butyllithium, Methylmagnesiumchlorid, Methylmagnesiumbromid, Ethylmagnesiumchlorid, Ethylmagnesiumbromid, Butylmagnesiumchlorid, Dimethylmagnesium, Diethylmagnesium, Dibutylmagnesium,
40 sium, n-Butyl-n-octylmagnesium, n-Butyl-n-heptyl-magnesium, insbesondere n-Butyl-n-octyl-

magnesium, Tri-n-hexyl-aluminium, Tri-iso-butyl-aluminium, Tri-n-butylaluminium, Triethylaluminium, Dimethylaluminiumchlorid, Dimethylaluminiumfluorid, Methylaluminiumdichlorid, Methylaluminiumsesquichlorid, Diethylaluminiumchlorid und Trimethylaluminium und Mischungen davon. Auch die partiellen Hydrolyseprodukte von Aluminiumalkylen mit Alkoholen können eingesetzt werden.

Wenn eine Metallverbindung E) eingesetzt wird, ist sie bevorzugt in einer solchen Menge im Katalysatorsystem enthalten, daß das molare Verhältnis von M^G aus Formel (XX) zu Übergangsmetall aus Monocyclopentadienylverbindung A) von 2000:1 bis 0,1:1, bevorzugt von 800:1 bis 0,2:1 und besonders bevorzugt von 100:1 bis 1:1 beträgt.

In der Regel wird der Katalysatorfeststoff zusammen mit weiterer Metallverbindung E) der allgemeinen Formel (XX), wobei diese sich von der oder den bei der Herstellung des Katalysatorfeststoffs verwendeten Metallverbindungen E) unterscheiden kann, als Bestandteil eines Katalysatorsystems zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen eingesetzt. Es ist auch möglich, insbesondere dann, wenn der Katalysatorfeststoff keine aktivierende Komponente C) enthält, daß das Katalysatorsystem zusätzlich zum Katalysatorfeststoff eine oder mehrere aktivierende Verbindungen C) enthält, die gleich oder verschieden von eventuell im Katalysatorfeststoff enthaltenden aktivierenden Verbindungen C) sind.

Bevorzugt wird zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme mindestens eine der Komponenten A) und/oder C) auf dem Träger B) durch Physisorption oder auch durch eine chemische Reaktion, das bedeutet eine kovalente Anbindung der Komponenten, mit reaktiven Gruppen der Trägeroberfläche fixiert. Die Reihenfolge der Zusammengabe von Trägerkomponente B), Komponente A) und gegebenenfalls Komponente C) ist beliebig. Die Komponenten A) und C) können unabhängig voneinander oder auch gleichzeitig oder vorvermischt zu B) zugegeben werden. Nach den einzelnen Verfahrensschritten kann der Feststoff mit geeigneten inerten Lösungsmitteln wie aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen gewaschen werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Monocyclopentadienylkomplex A) in einem geeigneten Lösungsmittel mit der aktivierenden Verbindung C) in Kontakt gebracht, wobei üblicherweise ein lösliches Reaktionsprodukt, ein Addukt oder ein Gemisch erhalten wird. Die so erhaltene Zubereitung wird dann mit dem gegebenenfalls vorbehandelten Träger B) in Kontakt gebracht, und das Lösungsmittel vollständig oder teilweise entfernt. Bevorzugt erhält man dann einen Feststoff in Form eines frei fließenden Pulvers. Beispiele für die technische Realisierung eines solchen Verfahrens sind in WO 96/00243, WO 98/40419 oder WO 00/05277 beschrieben. Einer weitere bevorzugte Ausführungsform ist, zunächst die aktivierende Verbindung C) auf dem Träger B) zu erzeugen und anschließend diese geträgerte aktivierende Verbindung mit dem Monocyclopentadienylkomplex A) in Kontakt zu bringen.

Die Komponente D) kann ebenfalls in beliebiger Reihenfolge mit den Komponenten A) und optional B), C) und E) umgesetzt werden. Bevorzugt wird D) zuerst mit Komponente C) in Kontakt gebracht und danach mit den Komponenten A) und B) und eventuell weiterem C) wie weiter oben verfahren. In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird ein Katalysatorfeststoff aus den Komponenten A), B) und C) wie weiter oben beschrieben dargestellt und dieser während, zu Beginn oder kurz vor der Polymerisation mit der Komponente E) in Kontakt gebracht. Bevorzugt wird E) zuerst mit dem zu polymerisierenden α -Olefin in Kontakt gebracht und anschliessend der Katalysatorfeststoff aus den Komponenten A), B) und C) wie weiter oben beschrieben, zugegeben. Der Monocyclopentadienylkomplex A) kann dabei entweder vor oder nach Kontaktierung mit den zu polymerisierenden Olefinen mit der oder den Komponenten C) und/oder D) in Kontakt gebracht werden. Auch eine Voraktivierung mit ein oder mehreren Komponenten C) vor der Durchmischung mit dem Olefin und weitere Zugabe der gleichen oder anderer Komponenten C) und/oder D) nach Kontaktierung dieses Gemisches mit dem Olefin ist möglich. Eine Voraktivierung erfolgt in der Regel bei Temperaturen zwischen 10-100°C, bevorzugt zwischen 20-80°C.

Es ist weiterhin möglich, das Katalysatorsystem zunächst mit α -Olefinen, bevorzugt linearen C_2 - C_{10} -1-Alkenen und insbesondere mit Ethylen oder Propylen vorzupolymerisieren und dann den resultierenden vorpolymerisierten Katalysatorfeststoff bei der eigentlichen Polymerisation zu verwenden. Üblicherweise liegt das Massenverhältnis von bei der Vorpolymerisation eingesetztem Katalysatorfeststoff zu hinzupolymerisiertem Monomer im Bereich von 1:0,1 bis 1:1000, bevorzugt 1:1 bis 1:200.

Weiterhin kann als Additiv während oder nach der Herstellung des Katalysatorsystems eine geringe Menge eines Olefins, bevorzugt eines α -Olefins, beispielsweise Vinylcyclohexan, Styrol oder Phenyl dimethylvinylsilan, als modifizierende Komponente, ein Antistatikum oder eine geeignete inerte Verbindung wie eine Wachs oder Öl zugesetzt werden. Das molare Verhältnis von Additiven zu Übergangsmetallverbindung B) beträgt dabei üblicherweise von 1:1000 bis 1000:1, bevorzugt von 1:5 bis 20:1.

Die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme eignen sich zur Polymerisation von Olefinen und vor allem zur Polymerisation von α -Olefinen, d.h. Kohlenwasserstoffen mit endständigen Doppelbindungen. Geeignete Monomere können funktionalisierte olefinisch ungesättigte Verbindungen wie Acrolein, Ester- oder Amidderivate der Acryl- oder Methacrylsäure, beispielsweise Acrylate, Methacrylate oder Acrylnitril oder Vinylester, beispielsweise Vinylacetat sein. Bevorzugt sind unpolare olefinische Verbindungen, worunter auch arylsubstituierte α -Olefine fallen. Besonders bevorzugte α -Olefine sind lineare oder verzweigte C_2 - C_{12} -1-Alkene, insbesondere lineare C_2 - C_{10} -1-Alkene wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen, 1-Decen oder verzweigte C_2 - C_{10} -1-Alkene wie 4-Methyl-1-penten, konjugierte und nicht konjugierte Diene wie 1,3-Butadien, 1,5-Hexadien, oder 1,7-Octadien oder vinylaromatische Verbindungen wie Styrol oder substituiertes Styrol. Es können auch Gemische aus verschiedenen α -Olefinen polymerisiert

werden. Bevorzugt wird mindestens ein Olefin ausgewählt aus der Gruppe Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Octen und 1-Decen polymerisiert.

5 Geeignete Olefine sind auch solche, bei denen die Doppelbindung Teil einer cyclischen Struktur ist, die ein oder mehrere Ringsysteme aufweisen kann. Beispiele hierfür sind Cyclopenten, Cyclohexen, Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen oder Diene wie 5-Ethyliden-2-norbornen, Norbornadien oder Ethylnorbornadien.

10 Es können auch Gemische aus zwei oder mehreren Olefinen polymerisiert werden. Im Gegensatz zu einigen bekannten Eisen- und Cobaltkomplexen zeigen die erfindungsgemässen Übergangsmetallkomplexe eine gute Polymerisationsaktivität auch mit höheren α -Olefinen, so daß ihre Eignung zur Copolymerisation besonders hervorzuheben ist. Insbesondere lassen sich die erfindungsgemässen Übergangsmetallkomplexe zur Polymerisation oder Copolymerisation von Ethen oder Propen einsetzen. Als Comonomere bei der Ethenpolymerisation werden bevorzugt C_3 - C_8 -
15 α -Olefine oder Norbornen, insbesondere 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen und/oder 1-Octen verwendet. Bevorzugt werden Monomermischungen mit mindestens 50 mol-% Ethen verwendet. Bevorzugte Comonomere bei der Propylenpolymerisation sind Ethen und/oder Buten.

20 Die Polymerisation kann in bekannter Weise in Masse, in Suspension, in der Gasphase oder in einem überkritischen Medium in den üblichen, für die Polymerisation von Olefinen verwendeten Reaktoren durchgeführt werden. Sie kann diskontinuierlich oder bevorzugt kontinuierlich in einer oder mehreren Stufen erfolgen. Es kommen Hochdruck-Polymerisationsverfahren in Rohrreaktoren oder Autoklaven, Lösungsverfahren, Suspensionsverfahren, gerührte Gasphasenverfahren oder Gasphasenwirbelschichtverfahren in Betracht.

25 Die Polymerisationen werden üblicherweise bei Temperaturen im Bereich von -60 bis 350°C und unter Drücken von 0,5 bis 4000 bar bei mittleren Verweilzeiten von 0,5 bis 5 Stunden, bevorzugt von 0,5 bis 3 Stunden durchgeführt. Die vorteilhaften Druck- und Temperaturbereiche zur Durchführung der Polymerisationen hängen üblicherweise von der Polymerisationsmethode ab. Bei den
30 Hochdruck-Polymerisationsverfahren, die üblicherweise bei Drücken zwischen 1000 und 4000 bar, insbesondere zwischen 2000 und 3500 bar, durchgeführt werden, werden in der Regel auch hohe Polymerisationstemperaturen eingestellt. Vorteilhafte Temperaturbereiche für diese Hochdruck-Polymerisationsverfahren liegen zwischen 200 und 320°C, insbesondere zwischen 220 und 290°C. Bei Niederdruck-Polymerisationsverfahren wird in der Regel eine Temperatur eingestellt,
35 die mindestens einige Grad unter der Erweichungstemperatur des Polymerisates liegt. Insbesondere werden in diesen Polymerisationsverfahren Temperaturen zwischen 50 und 180°C, vorzugsweise zwischen 70 und 120°C, eingestellt. Bei den Suspensionspolymerisationen wird üblicherweise in einem Suspensionsmittel, vorzugsweise in einem inerten Kohlenwasserstoff, wie beispielsweise iso-Butan, oder Gemischen von Kohlenwasserstoffen oder aber in den Monomeren
40 selbst polymerisiert. Die Polymerisationstemperaturen liegen i.a. im Bereich von -20 bis 115°C,

der Druck i.a. im Bereich von 1 bis 100 bar. Der Feststoffgehalt der Suspension liegt i.a. im Bereich von 10 bis 80 %. Es kann sowohl diskontinuierlich, z.B. in Rührautoklaven, als auch kontinuierlich, z.B. in Rohrreaktoren, bevorzugt in Schleifenreaktoren, gearbeitet werden. Insbesondere kann nach dem Phillips-PF-Verfahren, wie in der US-A 3 242 150 und US-A 3 248 179 beschrieben, gearbeitet werden. Die Gasphasenpolymerisation wird i.a. im Bereich von 30 bis 125°C durchgeführt.

Von den genannten Polymerisationsverfahren ist die Gasphasenpolymerisation, insbesondere in Gasphasenwirbelschicht-Reaktoren, die Lösungspolymerisation, sowie die Suspensionspolymerisation, insbesondere in Schleifen- und Rührkesselreaktoren, besonders bevorzugt. Die Gasphasenpolymerisation kann auch in der sogenannten condensed oder supercondensed Fahrweise durchgeführt werden, bei dem ein Teil des Kreisgases unter den Taupunkt gekühlt und als Zweiphasen-Gemisch in den Reaktor zurückgeführt wird. Des weiteren kann ein sogenannter Multizonenreaktor eingesetzt werden, worin zwei Polymerisationszonen miteinander verknüpft sind und das Polymer abwechselnd, mehrfach durch diese zwei Zonen geleitet wird, wobei die beiden Zonen auch unterschiedliche Polymerisationsbedingungen besitzen können. Eine derartiger Reaktor ist beispielsweise in der WO 97/04015 beschrieben. Die verschiedenen oder auch gleichen Polymerisationsverfahren können auch wahlweise miteinander in Serie geschaltet sein und so eine Polymerisationskaskade bilden, wie beispielsweise im Hostalen Verfahren. Auch eine parallele Reaktorführung zwei oder mehrerer gleicher oder verschiedener Verfahren ist möglich. Weiterhin können bei den Polymerisationen auch Molmassenregler, beispielsweise Wasserstoff, oder übliche Zuschlagstoffe wie Antistatika mitverwendet werden.

Die erfindungsgemässen Monocyclopentadienylkomplexe und die sie enthaltenden Katalysatorsysteme können auch mittels kombinatorischer Methoden dargestellt oder mit Hilfe dieser kombinatorischen Methoden auf ihre Polymerisationsaktivität getestet werden.

Durch das erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Polymerisate von Olefinen darstellen. Der Begriff Polymerisation, wie er zur Beschreibung der Erfindung hier verwendet wird, umfaßt sowohl Polymerisation als auch Oligomerisation, d.h. Oligomere und Polymere mit Molmassen M_w im Bereich von etwa 56 bis 10000000 können durch diese Verfahren erzeugt werden.

Auf Grund ihrer guten mechanischen Eigenschaften eignen sich die mit dem erfindungsgemässen Katalysatorsystem hergestellten Polymerisate von Olefinen vor allem für die Herstellung von Folien, Fasern und Formkörpern.

Die erfindungsgemässen Katalysatorsysteme zeichnen sich dadurch aus, daß mit ihnen Polymere mit niedrigeren Molmassen erhalten werden, als mit Katalysatorsystemen, welche C_2 -Brücken besitzen. Auch bei der Polymerisation von Ethylen ohne weitere Comonomere werden bei Verwendung der erfindungsgemässen Katalysatoren Ethylenpolymere mit hoher Verzweigung erhalten.

ten. Die erfindungsgemässen Katalysatorsysteme lassen sich ausserdem sehr einfach und in hohen Ausbeuten darstellen.

Beispiele

- 5 Alle Synthesen und Polymerisationen wurden unter einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Die Dichte [g/cm^3] wurde nach ISO 1183 bestimmt.

- 10 Der Staudinger Index (η)[dl/g] wurde mit einem automatischen Ubbelohde Viskometer (Lauda PVS 1) mit Dekalin als Lösungsmittel bei 130°C bestimmt (ISO1628 bei 130°C, 0,001 g/ml Decalin).

- 15 Die NMR Spektren wurden an einem Bruker DRX 200 (^1H : 200.13 MHz) gemessen. Als interner Standard diente bei ^1H -NMR-Spektren das Signal des nicht vollständig deuterierten Anteils der verwendeten Lösungsmittel. Alle Signale wurden auf die entsprechenden Literaturwerte kalibriert.

Massenspektren wurden an einem Finnigan MAT 8230 aufgenommen, hochaufgelöste Massenspektren an einem Micromass CTD ZAB-2F VH Spektrometer gemessen.

20

Abkürzungen in den folgenden Tabellen:

Kat.	Katalysator
t(Poly)	Dauer der Polymerisation
Polymer	Menge an gebildetem Polymer
25 Dichte	Polymerdichte
Prod.	Produktivität des Katalysators in g erhaltenem Polymer pro mmol eingesetztem Katalysator (Chromkomplex) pro Stunde
Hexen	Hexen während der Polymerisation anwesend oder nicht

30 Beispiel 1

1.1. Darstellung von 1-Chlordimethylsilyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien

- Eine Lösung von 16 mmol 2,3,4,5-Tetramethylcyclopentadienyllithium in 100 ml Tetrahydrofuran wurde auf -40°C gekühlt und anschliessend zu einer Lösung von 3,16 g Dimethylsilyldichlorid (24 mmol) in 50 ml Tetrahydrofuran unter Rühren zugegeben. Man liess die Mischung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und 2 weitere Stunde Rühren. Die flüchtigen Anteile wurden dann abdestilliert und der so erhaltene Rückstand mit Hexan extrahiert und filtriert. Vom so erhaltenen Filtrat wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Dies ergab 2,2 g (10,2 mmol, 43 %) 1-Chlordimethylsilyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien.

40

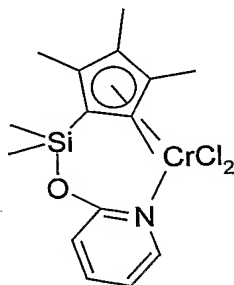
NMR ^1H (200,13 MHz, CDCl_3): 0.72 (6H, s, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 1.84 (9H, s, $\text{CH}_3\text{-Cp}$); 2.01 (3H, s, $\text{CH}_3\text{-Cp}$); 3.1 (1H, s, H-Cp)

1.2. Darstellung von 1-(Dimethyl-(2-oxy-pyridin)-silyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien

- 5 Eine Lösung von 0,97 g (10,2 mmol) 2-Hydroxypyridin und 1,07 g (10,5 mmol) Triethylamin in 50 ml Toluol wurde auf -50°C gekühlt und anschliessend 2,2 g (10,2 mmol) 1-Chlordimethylsilyl-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien in 25 ml Toluol unter Rühren zugegeben. Man liess die Mischung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und 12 weitere Stunde Rühren. Das Lösungsmittel wurde dann abdestilliert und der so erhaltene Rückstand bei 25 mbar/ 100°C destilliert. Man erhielt 1,84 g (6,7 mmol, 66% Ausbeute) 1-(Dimethyl-(2-oxy-pyridin)-silyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien.

NMR ^1H (200,13 MHz, CDCl_3): 0.14 (6H, s, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 1.69-1.93 (12H, m, $\text{CH}_3\text{-Cp}$); 2.66 (1H, s, H-Cp); 6.26 (1H, t, Py-H); 6.58 (1H, d, Py-H); 7.23-7.79 (2H, m, Py-H).

1.3. Darstellung von (1-(Dimethyl-(2-oxy-pyridin)-silyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)chromdichlorid



- 25 Eine Lösung von 0,58 g (2,12 mmol) 1-(Dimethyl-(2-oxy-pyridin)-silyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadien in 20 ml Tetrahydrofuran wurde auf -80°C gekühlt und anschliessend n.-Butyllithium (2,5 M in Hexan, 2,12 mmol) zugeben. Nach 20 Minuten Rühren bei dieser Temperatur wurde das Reaktionsgemisch zu einer Lösung von 0,335 g (2,12 mmol) Chromtrichloridtris(tetrahydrofuran) in 30 ml Tetrahydrofuran unter Rühren zugegeben. Man rührte noch weitere 12 h bei Raumtemperatur, dann wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Hexan gewaschen.
- 30 Der lösliche Anteil des so erhaltenen Rückstands wurde in Toluol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde von Lösungsmittel befreit und im Vakuum getrocknet. Man erhielt (1-(Dimethyl-(2-oxy-pyridin)-silyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienyl)chromdichlorid.

35 MS (EI), m/z (%): 359,2 ($\text{M}^+\text{-HCl}$, 100).

Beispiel 2

2.1. Darstellung von 1-Chlordimethylsilyl-cyclopentadien

- 40 Eine Lösung von 30 mmol Cyclopentadienyllithium in 50 ml Tetrahydrofuran wurde auf -40°C gekühlt und anschliessend zu einer Lösung von 3,9 g Dimethylsilyldichlorid (30 mmol) in 50 ml

Tetrahydrofuran unter Rühren zugegeben. Man liess die Mischung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und 2 weitere Stunde Rühren. Die flüchtigen Anteile wurden dann abdestilliert und der so erhaltene Rückstand mit Hexan extrahiert und filtriert. Vom so erhaltenen Filtrat wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand bei 60°C/27mbar destilliert. Dies ergab 2,17 g (13,7 mmol, 46%) 1-Chlordimethylsilyl-cyclopentadien.

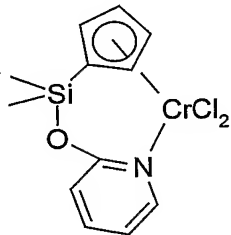
NMR ^1H (200,13 MHz, CDCl_3): 0.26 (6H, s, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 3.13 (1H, t, H-Cp); 6.53-6.7 (4H, m, H-Cp).

2.2. Darstellung von 1-(Dimethyl-(2-oxy-pyridin)-silyl)-cyclopentadien

Eine Lösung von 1,23 g (13,7 mmol) 2-Hydroxypyridin und 2,52 g (25 mmol) Triethylamin in 50 ml Toluol wurde auf -50°C gekühlt und anschliessend 2,17 g (13,7 mmol) 1-Chlordimethylsilyl-cyclopentadien in 25 ml Toluol unter Rühren zugegeben. Man liess die Mischung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und 12 weitere Stunde Rühren. Das Lösungsmittel wurde dann abdestilliert und der so erhaltene Rückstand bei 26 mbar/50°C destilliert. Man erhielt 0,97 g (4,4 mmol, 34% Ausbeute) 1-(Dimethyl-(2-oxy-pyridin)-silyl)-cyclopentadien.

NMR ^1H (200,13 MHz, CDCl_3): -0.08-0.51 (6H, s, $\text{CH}_3\text{-Si}$); 3.18 (1H, t, H-Cp); 6.26-6.88 (4H, m, H-Cp); 7.23-8.09 (4H, m, Py-H).

2.3. Darstellung von (1-(Dimethyl-(2-oxy-pyridin)-silyl)-cyclopentadienyl)chromdichlorid



25

30

35

Zu einer Lösung von 0,97 g (4,4 mmol) 1-(Dimethyl-(2-oxy-pyridin)-silyl)-cyclopentadien in 20 ml Tetrahydrofuran wurden 0,19 g Kaliumhydrid (4,4 mmol) zugeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemperatur wurde das Reaktionsgemisch zu einer Lösung von 0,689 g (4,4 mmol) Chromtrichloridtris(tetrahydrofuran) in 50 ml Tetrahydrofuran unter Rühren zugegeben. Man rührte noch weitere 12 h bei Raumtemperatur, dann wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Hexan gewaschen. Der lösliche Anteil des so erhaltenen Rückstands wurde in Toluol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde von Lösungsmittel befreit und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 0,385 g (1-(Dimethyl-(2-oxy-pyridin)-silyl)-cyclopentadienyl)chromdichlorid.

MS (EI), m/z (%): 338,1 (M^+ , 49).

Beispiel 3

3.1. Darstellung von 1-Chloridiisopropylsilyl-cyclopentadien

Eine Lösung von 4,32 g (49,05 mmol) Cyclopentadienylnatrium in 200 ml Tetrahydrofuran wurde

auf -50°C gekühlt und anschliessend 9,13 g Diisopropylsilyldichlorid (49,05 mmol) unter Rühren zugegeben. Man liess die Mischung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und 12 weitere Stunde Rühren. Das Lösungsmittel wurde dann abdestilliert und der so erhaltene Rückstand mit Hexan extrahiert und filtriert. Vom so erhaltenen Filtrat wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Dies

5 ergab 9,2 g (42,95 mmol, 88 %) 1-Chlordiisopropylsilyl-cyclopentadien.

NMR ^1H (200,13 MHz, CDCl_3): 0.69-1,27(m, CH_3 , CH-iPr); 2,9 (s, $\text{CH}_2\text{-Cp}$); 6,37-7,01(H-Cp)
 MS (EI), m/z (%): 214 (M^+ , 70); 171 ($\text{M}^+\text{-iPr}$, 100) 143 ($\text{M}^+\text{-Cl}_2$, 98).

10 3.2. Darstellung von 1-(Diisopropyl-(2-oxy-pyridin)-silyl)-cyclopentadien

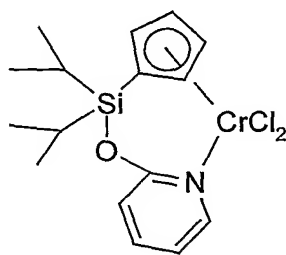
Eine Lösung von 2 g (21,02 mmol) 2-Hydroxypyridin und 2,4 g (23,74 mmol) Triethylamin in 100 ml Toluol wurde auf -60°C gekühlt und anschliessend 4,5 g (21,02 mmol 1-Chlordiisopropylsilyl-cyclopentadien in 50 ml Tetrahydrofuran unter Rühren zugegeben. Man liess die Mischung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und 12 weitere Stunde Rühren. Das Lösungsmittel wurde

15 dann abdestilliert und der so erhaltene Rückstand mit Hexan extrahiert und filtriert. Vom so erhaltenen Filtrat wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhielt 5,2 g (18,95 mmol, 90 % Ausbeute) 1-(Diisopropyl-(2-oxy-pyridin)-silyl)-cyclopentadien.

NMR ^1H (200,13 MHz, CDCl_3): 0.95-1,32(m, CH_3 , CH-iPr); 3,19 (s, $\text{CH}_2\text{-Cp}$); 6,27-8,10(H-Cp , H-Py).
 MS (EI), m/z (%): 273 (M^+ , 20); 230 ($\text{M}^+\text{-iPr}$, 100).

20

25 3.3. Darstellung von 1-(Diisopropyl-(2-oxy-pyridin)-silyl)-cyclopentadienyl)chromdichlorid



Eine Lösung von 1,49 g (5,45 mmol) 1-(Diisopropyl-(2-oxy-pyridin)-silyl)-cyclopentadien in 40 ml Tetrahydrofuran wurde auf -60°C gekühlt und anschliessend 3,6 ml tert.-Butyllithium (1,5 M in Hexan, 5,45 mmol) zugeben. Nach 30 Minuten Rühren bei dieser Temperatur liess man die Mischung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und 4 weitere Stunde Rühren. Das Reaktionsgemisch wurde anschliessend zu einer Lösung von 2,52 g (6,73 mmol) Chromtrichloridtris-

35 (tetrahydrofuran) in 50 ml Tetrahydrofuran unter Rühren zugegeben. Man rührte noch weitere 12 h bei Raumtemperatur, dann wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Hexan gewaschen. Der lösliche Anteil des so erhaltenen Rückstands wurde in Toluol aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wurde von Lösungsmittel befreit und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 1,8 g

40 (4,55 mmol) 1-(Diisopropyl-(2-oxy-pyridin)-silyl)-cyclopentadienyl)chromdichlorid (83%).

NMR ^1H (200,13 MHz, CDCl_3): -31 ($\underline{\text{H}}$ -Py); 34 ($\underline{\text{H}}$ -Py); 2 ($\underline{\text{CH}}_3$ -iPr).

Beispiel 4

4.1. Darstellung von 1-Chlordiisopropylsilyl-3-methylcyclopentadien

- 5 Eine Lösung von 0,8 g (9,34 mmol) Methylcyclopentadienyllithium in 100 ml Tetrahydrofuran wurde auf -50°C gekühlt und anschliessend 1,7 ml Diisopropylsilyldichlorid (9,34 mmol) unter Rühren zugegeben. Man liess die Mischung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und 12 weitere Stunde Rühren. Das Lösungsmittel wurde dann abdestilliert und der so erhaltene Rückstand mit Hexan extrahiert und filtriert. Vom so erhaltenen Filtrat wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Dies
- 10 ergab 1,87 g (8,18 mmol, 88 %) 1-Chlordiisopropylsilyl-3-methylcyclopentadien.

NMR ^1H (200,13 MHz, CDCl_3): 0.80-1,2 (m, $\underline{\text{CH}}_3$, $\underline{\text{CH}}$ -iPr); 1,69 (s, $\underline{\text{CH}}_3$ -Cp) 2,99 (d, $\underline{\text{CH}}_2$ -Cp); 6,10-6,94 ($\underline{\text{H}}$ -Cp)

MS (EI), m/z (%): 228 (M^+ , 70); 185 (M^+ -iPr, 100) 157 (M^+ - Cl_2 , 98).

15

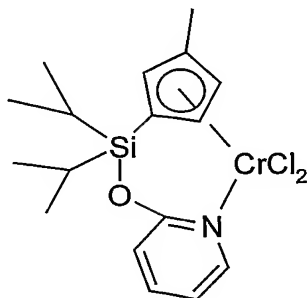
4.2. Darstellung von 1-(Diisopropyl-(2-oxy-pyridin)-silyl)-3-methylcyclopentadien

- Eine Lösung von 0,8 g (8,36 mmol) 2-Hydroxypyridin und 1,2 g (11,86 mmol) Triethylamin in 100 ml Toluol wurde auf -60°C gekühlt und anschliessend 1,87 g (8,18 mmol) 1-Chlordiisopropylsilyl-3-methylcyclopentadien in 50 ml Tetrahydrofuran unter Rühren zugegeben. Man liess die Mischung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und 12 weitere Stunde Rühren. Das Lösungsmittel wurde dann abdestilliert und der so erhaltene Rückstand mit Hexan extrahiert und filtriert. Vom so erhaltenen Filtrat wurde das Lösungsmittel abdestilliert. Man erhielt 2,25 g (7,81 mmol, 95 % Ausbeute) 1-(Diisopropyl-(2-oxy-pyridin)-silyl)-3-methylcyclopentadien.
- 20

- 25 NMR ^1H (200,13 MHz, CDCl_3): 1,00-1,40 (m, $\underline{\text{CH}}_3$, $\underline{\text{CH}}$ -iPr); 2,10 (s, $\underline{\text{CH}}_3$ -Cp) 3,09 (s, $\underline{\text{CH}}_2$ -Cp); 6,11-8,05 ($\underline{\text{H}}$ -Cp, $\underline{\text{H}}$ -Py).

2.3. Darstellung von 1-(Diisopropyl-(2-oxy-pyridin)-silyl)-3-methylcyclopentadienylchromdichlorid

30



35

- Eine Lösung von 0,94 g (3,3 mmol) 1-(Diisopropyl-(2-oxy-pyridin)-silyl)-3-methylcyclopentadien in 40 ml Tetrahydrofuran wurde auf -60°C gekühlt und anschliessend 2,2 ml tert.-Butyllithium (1,5 M in Hexan, 3,3 mmol) zugeben. Nach 30 Minuten Rühren bei dieser Temperatur liess man die Mischung unter Rühren auf Raumtemperatur erwärmen und 4 weitere Stunde Rühren. Das Reakti-
- 40

onsgemisch wurde anschliessend zu einer Lösung von 1,08 g (2,89 mmol) Chromtrichloridtris-
(tetrahydrofuran) in 50 ml Tetrahydrofuran unter Rühren zugegeben. Man rührte noch weitere 12
h bei Raumtemperatur, dann wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand mit Hexan
gewaschen. Der lösliche Anteil des so erhaltenen Rückstands wurde in Toluol aufgenommen und
5 filtriert. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit und im Vakuum getrocknet. Man erhielt 0,73 g
(1,77 mmol) 1-(Diisopropyl-(2-oxy-pyridin)-silyl)-3-methylcyclopentadienylchromdichlorid (61%).

NMR ^1H (200,13 MHz, CDCl_3): -66 ($\text{CH}_3\text{-Cp}$); -32 (H-Py); 33 (H-Py); 2 ($\text{CH}_3\text{-iPr}$).

10 Beispiel 5 (Vergleichsbeispiel)

1-[(8-Chinoly)]-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadienylchromdichlorid wurde entsprechend der US
6,437,161 dargestellt.

Beispiele 6-9

15 Polymerisation

Es wurde in einem 1l-Vierhalskolben mit Kontaktthermometer, Rührer mit Teflonblatt, Heizpilz und
Gaseinleitungsrohr bei 40°C unter Argon polymerisiert. Zu einer Lösung der in Tabelle 1 angege-
benen Menge des entsprechenden Komplexes in 250 ml Toluol wurde die entsprechende MAO-
Menge (10%ige Lösung in Toluol, Cr:Al siehe Tabelle 1) zugegeben und auf 40°C im Wasserbad
20 erhitzt.

Bei den Ethylenhomopolymerisationen wurde Ethylen mit einer Flußgeschwindigkeit von ca. 20
bis 40 l/h bei Atmosphärendruck durchgeleitet. Im Falle der Ethylen/1-Hexen Copolymerisation
wurden kurz vor der Ethylenzugabe 3 ml Hexen vorgelegt und anschließend Ethylen mit einer
25 Flußgeschwindigkeit von ca. 20 bis 40 l/h bei Atmosphärendruck durchgeleitet. Die Restmenge an
Hexen (10 ml) wurde innerhalb von 15 min über einer Tropftrichter zudosiert. Nach der in Tabelle
1 angegebenen Zeit unter konstantem Ethylenfluß wurde die Polymerisation durch Zugabe von
methanolischer HCl-Lösung (15 ml konzentrierte Salzsäure in 50 ml Methanol) abgebrochen.
Anschließend wurden 250 ml Methanol zugegeben und das entstandene weiße Polymer abfil-
30 triert, mit Methanol gewaschen und bei 70°C getrocknet.

Die erfindungsgemässen Katalysatoren führen auch bei Ethylenhomopolymerisationen zu Ethy-
lenpolymeren, welche stark verzweigt sind und die niedrige Eta-Werte zeigen.

35

40

Tabelle 1: Polymerisationsergebnisse

Bsp.	Kat. aus Bsp.	Menge Kat. [mg] ([μ mol])	Cr:Al	t(Poly) [min]	Hexen	Polymer [g]	Prod. [g/(mmol M·h)]	Eta-Wert [dl/g]	Mw [g/mol]	Dichte [g/cm ³]	CH ₃ /1000C
6	1	18,9 (47,8)	1:500	60	ja	1,11	23	0,906	37443		
7	3	11,2 (28,3)	1:500	25	nein	12,1	1025				
8	4	10,2 (24,9)	1:500	17	nein	7,49	1064	0,974		0,9468	12,8
9	5	5,56 (215)	1:350	60	nein	14,2	946	1,74			

Patentanspruch

5

1. Monocyclopentadienylkomplexe gefunden, die folgendes Strukturmerkmal der allgemeinen Formel $\text{Cp}-(\text{Z}-\text{A})_m\text{M}^{\text{A}}$ (I) enthalten, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

10

Cp ein Cyclopentadienyl-System,

A ein neutraler Donor, welcher mindestens ein Atom der Gruppen 15 oder 16 des Periodensystems enthält,

15

Z eine Verknüpfung zwischen A und Cp enthaltend mindestens ein Atom der Gruppe 14 des Periodensystems und mindestens ein Atom der Gruppen 15 oder 16 des Periodensystems

M^{A} Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, sowie Elemente der 3. Gruppe des Periodensystems und der Lanthaniden und

20

m 1, 2 oder 3.

2. Monocyclopentadienylkomplexe nach Anspruch 1, der allgemeinen Formel $\text{Cp}-(\text{Z}-\text{A})_m\text{M}^{\text{A}}\text{X}^{1\text{A}}_n$ (V), worin die Variablen die folgende Bedeutung besitzen:

25

Cp ein Cyclopentadienyl-System,

A ein neutraler Donor, welcher mindestens ein Atom der Gruppen 15 oder 16 des Periodensystems enthält,

30

Z eine Verknüpfung zwischen A und Cp enthaltend mindestens ein Atom der Gruppe 14 des Periodensystems und mindestens ein Atom der Gruppen 15 oder 16 des Periodensystems

35

M^{A} Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob, Tantal, Chrom, Molybdän oder Wolfram, sowie Elemente der 3. Gruppe des Periodensystems und der Lanthaniden und

m 1, 2 oder 3,

40

X^{1A} unabhängig voneinander Fluor, Chlor, Brom, Jod, Wasserstoff, C_1 - C_{10} -Alkyl, C_2 - C_{10} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1-10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, $NR^{18A}R^{19A}$, OR^{18A} , SR^{18A} , SO_3R^{18A} , $OC(O)R^{18A}$, CN, SCN, β -Diketonat, CO, BF_4^- , PF_6^- , oder sperrige nichtkoordinierende Anionen oder zwei Reste X^{1A} für einen substituierten oder unsubstituierten Dienliganden, insbesondere einen 1,3-Dienliganden, stehen, und die Reste X^{1A} gegebenenfalls miteinander verbunden sind,

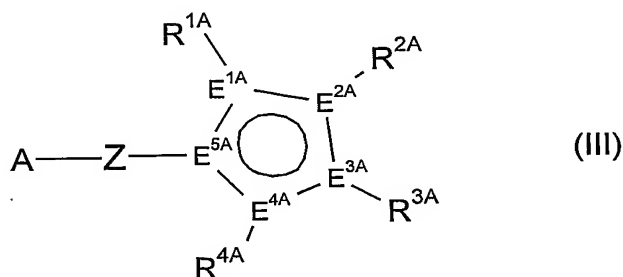
R^{18A} - R^{19A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, SiR^{20A}_3 , wobei die organischen Reste R^{18A} - R^{19A} auch durch Halogene oder Stickstoff- und Sauerstoffhaltige Gruppen substituiert sein können und je zwei Reste R^{18A} - R^{19A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

R^{20A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei Reste R^{20A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

n 1, 2, oder 3 ist.

3. Monocyclopentadienylkomplexe nach den Ansprüchen 1 oder 2, enthaltend das Strukturelement der allgemeinen Formel $Cp-Z-A-M^A$ (II) bilden, worin die Variablen folgende Bedeutung haben:

$Cp-Z-A$



worin die Variablen folgende Bedeutung besitzen:

E^{1A} - E^{5A} Kohlenstoff oder maximal ein E^{1A} bis E^{5A} Phosphor,

R^{1A} - R^{4A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{22} -Alkyl, C_2 - C_{22} -Alkenyl, C_6 - C_{22} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest, NR^{5A}_2 , $N(SiR^{5A}_3)_2$, OR^{5A} , $OSiR^{5A}_3$, SiR^{5A}_3 , BR^{5A}_2 , wobei die organischen Reste R^{1A} - R^{4A} auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei vicinale Reste R^{1A} - R^{4A}

auch zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Ring verbunden sein können, und/oder dass zwei vicinale Reste R^{1A} - R^{4A} zu einem fünf-, sechs- oder siebengliedrigen Heterocyclus verbunden sind, welcher mindestens ein Atom aus der Gruppe N, P, O oder S enthält,

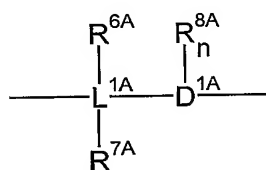
5

R^{5A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest und je zwei geminale Reste R^{5A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können,

10

Z eine divalente Brücke zwischen A und Cp ist, ausgewählt aus der folgenden Gruppe

15



wobei

20

L^{1A} unabhängig voneinander Kohlenstoff, Silizium oder Germanium, insbesondere Silizium bedeutet,

 D^{1A}

ein Atom der Gruppe 15 oder 16 des Periodensystems, insbesondere Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff oder Phosphor bedeutet,

25

n

gleich 0 ist, wenn D^{1A} ein Atom der Gruppe 16 ist und gleich 1 ist, wenn D^{1A} ein Atom der Gruppe 15 ist,

30

 R^{6A} - R^{8A}

unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{9A}_3 bedeutet, wobei die organischen Reste R^{6A} - R^{8A} auch durch Halogene substituiert sein können und je zwei geminale oder vicinale Reste R^{6A} - R^{8A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

35

 R^{9A}

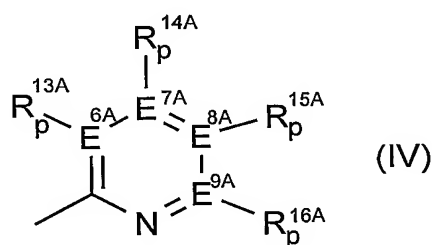
unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_6 - C_{20} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest C_1 - C_{10} -Alkoxy oder C_6 - C_{10} -Aryloxy bedeutet und je zwei Reste R^{9A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können, und

40

A eine neutrale Donorgruppe enthaltend ein oder mehrere Atome der Gruppe 15 und/oder 16 des Periodensystems der Elemente oder ein Carben, bevorzugt ein unsubstituiertes, substituiertes oder kondensiertes, heteroaromatisches Ringsystem und

M^A ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Titan in der Oxidationsstufe 3, Vanadium, Chrom, Molybdän und Wolfram.

4. Monocyclopentadienylkomplexe nach den Ansprüchen 1 bis 3, worin A eine Gruppe der Formel (IV) ist:



, wobei
 $E^{6A}-E^{9A}$ unabhängig voneinander Kohlenstoff oder Stickstoff,

$R^{13A}-R^{16A}$ unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{17A}_3 bedeutet, wobei die organischen Reste $R^{13A}-R^{16A}$ auch durch Halogene oder Stickstoff und weitere C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl, Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest oder SiR^{17A}_3 substituiert sein können und je zwei vicinale Reste $R^{13A}-R^{16A}$ oder R^{13A} und Z auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

R^{17A} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1-C_{20} -Alkyl, C_2-C_{20} -Alkenyl, C_6-C_{20} -Aryl oder Alkylaryl mit 1 bis 10 C-Atomen im Alkylrest und 6-20 C-Atomen im Arylrest bedeutet und je zwei Reste R^{17A} auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

p unabhängig voneinander 0 für $E^{6A}-E^{9A}$ gleich Stickstoff und 1 für $E^{6A}-E^{9A}$ gleich Kohlenstoff ist.

5. Monocyclopentadienylkomplexe nach den Ansprüchen 3 bis 4, worin $-Z-$ $-SiR^{6A}R^{7A}-O-$ ist.

6. Katalysatorsystem zur Olefinpolymerisation, enthaltend

- 5
- A) mindestens einen Monocyclopentadienylkomplex gemäss den Ansprüchen 1 bis 5,
- B) optional einen organischen oder anorganischen Träger,
- C) optional eine oder mehrere aktivierende Verbindungen,
- D) optional weitere zur Olefinpolymerisation geeignete Katalysatoren und
- 10 E) optional eine oder mehrere Metallverbindungen der Gruppe 1, 2 oder 13 des Periodensystems.
- 15
7. Vorpolymerisiertes Katalysatorsystem, enthaltend ein Katalysatorsystem nach Anspruch 6 und hinzupolymerisiert ein oder mehrere lineare C_2 - C_{10} -1-Alkene im Massenverhältnis von 1:0,1 bis 1:1000 bezogen auf das Katalysatorsystem.
8. Verwendung eines Katalysatorsystems nach den Ansprüchen 6 oder 7 zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen.
- 20
9. Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Katalysatorsystems nach den Ansprüchen 6 oder 7.

25

30

35

40

Monocyclopentadienylkomplexe

Zusammenfassung

5

Monocyclopentadienylkomplexe, in welchen das Cyclopentadienyl-System durch mindestens einen verbrückten Donor substituiert ist, wobei die Brücke mindestens ein Atom der Gruppe 14 des Periodensystems und mindestens ein Atom der Gruppen 15 oder 16 des Periodensystems enthält und ein Katalysatorsystem enthaltend mindestens einen der Monocyclopentadienyl-

10

komplexe, sowie Verfahren zu deren Herstellung, die Verwendung des Katalysatorsystems zur Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen und ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen durch Polymerisation oder Copolymerisation von Olefinen in Gegenwart des Katalysatorsystems und die Herstellung des dazugehörigen Cyclopentadienylsystems.

15

20

25

30

35

40